PRACE
Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego
w roku 1907.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3/5.
1908.

PRACE

Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego

w roku 1907.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3/5.
—
1908.

Dając czwarte sprawozdanie z naszej działalności, nadmienić wypada, że była ona w dalszym ciągu wcielaniem w życie tych zasad, które postawione były przy zawiązaniu naszej instytucyi.

Rok sprawozdawczy zaznaczył się bardziej intensywną pracą w kierunku badań nad materyałami pomocniczymi, co ma wyraz w pracach nad miniami i bielą ołowianą, nad smarami oraz nad węglem kamiennym. Oprócz tego pracowano w kwestyi stosowania hydrosiarczynów do surowej fabrykacyi i rafineryi.

Pracownia nasza, utrzymywana przez Związek Zawodowy Cukrowni Królestwa Polskiego, jest przeznaczona dla pomocy cukrowniom w dziale technicznym, resp. chemiczno-technicznym. Wszystkie więc zagadnienia, objęte tym działem, są przedmiotem naszych prac. Dlatego też pozwalamy sobie przypomnieć, że kwestye takie, zbyt trudne do rozwiązania w skromnych pomieszczeniach naszych laboratoryów fabrycznych, chętnie podejmujemy, starając się wyświetlać w granicach możności. Z charakterem naszej działalności w tym kierunku zbiega się wiele kwestyi ważnych i dla innych gałęzi przemysłu. Tem należy tłumaczyć zainteresowanie się naszą instytucyą nie tylko cukrowni, lecz i osób z przemysłem cukrowniczym niezwiązanych.

Podkreślić należy, że ożywienie w dziale analitycznym, jakie miało miejsce w roku zeszłym, utrzymało się w roku sprawozdawczym i dotyczyło przeważnie zapotrzebowań odnośnie produktów cukrowniczych, węgla, smarów, minii.

W pracach laboratoryjnych brali udział, oprócz kierownika Laboratoryum, d-ra L. Nowakowskiego, p. J. Muszyński, stały asystent Laboratoryum oraz chemicy-wolontaryusze pp.: St. Kozłowski, T. Turkowski i Michał Rosenman.

SPIS RZECZY.

	Str.
Wstęp	—
Rezultaty doświadczeń w zastosowaniu hydrosiarczynów do oczyszczania soków	1
Nasze minie i nasze biele ołowiane	11
Przyczynek do poznania chemicznego efektu zimnej i gorącej defekacyi	21
O sile inwersyjnej hydrosiarczynu sodu	27
Nowa praska Keila „Ideal" do otrzymywania miazgi buraczanej	37
Analiza węgla kamiennego i torfu	40
Dział analityczny	47
Pracownicy Laboratoryum	54

Rezultaty doświadczeń w zastosowaniu hydrosiarczynów do oczyszczania soków.

Podał Dr. L. NOWAKOWSKI.

Preparaty odbarwiające, hydrosiarczyn sodowy i wapniowy wzbudzają w świecie cukrowniczym coraz większe zainteresowanie. W Niemczech do użytku tego stosują hydrosiarczyn sodowy, znany pod nazwą „proszku Z." Jest to proszek biały, sypki, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Otrzymuje się on przez redukcyę siarczynu sodowego przy pomocy cynku, a następnie przez dygestyę alkoholową. W tym stanie, t. j. bezwodnym, hydrosiarczyn łatwiej daje się przechowywać.

We Francyi, a obecnie i w Rosyi wyrabiany jest preparat wapniowy, znany pod nazwą „redos".

Preparaty te wzbudziły szerokie zainteresowanie i już dziś mamy szereg prac, którym zawdzięczając, możemy już wyrobić sobie jaki taki pogląd na działanie tego preparatu.

Herzfeld [1]) w preparacie tym widzi odbarwiacza energicznego, konstatuje jego słabe działanie na karmel i przepowiada mu przyszłość w cukrownictwie, o ile cena będzie konweniowała.

Molenda [2]) potwierdza wyniki obserwacyi Herzfelda, konstatuje przytem, że na produkty niższych rzutów hydrosiarczyn działa bardzo słabo.

Wasiljew [3]) badał wpływ hydrosiarczynu sodowego na odcieki rafineryjne, stwierdza ich wpływ doniosły, widzi w hydrosiarczynie znakomity środek, dopełniający odbarwienie, mogący zastąpić filtracyę kostną.

---

[1]) Vereinszeitschrift 1906, Juli.

[2]) Deutsche Zuckerindustrie 1907, str. 44.

[3]) Gaz. Cukr. str. 115, r. 1906.

Inni znów, jak Siennicki [1]), stwierdza, że hydrosiarczyn zmniejsza kleistość, lecz, wyliczając na zasadzie doświadczeń laboratoryjnych, wypadnie, że na 1 pud cukru cena przerobu wzrośnie o 2,44 kop.

W niedawno ogłoszonej w Gazecie Cukrowniczej pracy Cz. Rytla [2]) znajdujemy wyniki doświadczeń z hydrosiarczynem sodowym i wapniowym, przeprowadzone w cukrowni „Sitkowce". Próby porównawcze wykazały, że hydrosiarczyn sodowy odbarwiał znakomicie, wapniowy zaś powodował odbarwienie, lecz nietrwałe.

Reasumując dotychczasowe badania, uogólnić je możemy w następujących twierdzeniach:

1) Hydrosiarczyny odbarwiają intensywnie, powodując jasne syropy i biały cukier.

2) Hydrosiarczyny zmniejszają kleistość.

3) Na karmel działają mniej energicznie, na produkty więc dalszych rzutów działają mniej dodatnio.

Sprzecznemi i niewyjaśnionemi są następujące kwestye:

1) Czy w rafineryi hydrosiarczyny mogą zastąpić filtracyę kostną?

2) Które z dwóch odczynników bardziej są rentowne: redo czy proszek Z.?

3) Czy w pierwszym rzucie otrzymuje się większą wydajność cukru?

4) Czy preparat „redo" daje długotrwałe odbarwienie?

Te oto kwestye miałem na uwadze, obserwując działanie hydrosiarczynów w fabryce.

Hydrosiarczyn sodowy w rafineryi.

Anonse firmy Badeńskiej polecają stosowanie preparatu do rafineryi, wyrażają przytem zdanie, że preparat ten jest w stanie zastąpić węgiel kostny, lub też znacznie zmniejszyć jego ilość.

Chciałem przeto stwierdzić użyteczność preparatu tego w tym kierunku i, korzystając z uprzejmości dyrektora cukrowni „Łyszkowice", p. K. Cybulskiego, za co na tem miejscu gorące podziękowanie składam, w tejże cukrowni wykonałem przedewszystkiem doświadczenia ze stosowaniem hydrosiarczynu w rafineryi.

Cukier użyty do klarowania miał skład następujący:

Polaryzacya bezpośreduia wynosiła . . .	99,7
„ inwersyjna	—32,4
Cukru p. Clergeta	99,6
Zdolność redukcyjna	16,8 *mg* Cu
Popiołów	nic
Kwasowość fenolftaleinowa	—0,0033 (—CaO)
Barwa podług Stammera	1,66

[1]) W. S. Pr. 1906 r.

[2]) Gaz. Cukr. tom XXVII, str. 237 i t. d.

Doświadczenia wykonano w następujący sposób: Do klarownicy wsypano 30 ctr. cukru, powyżej analizowanego i dodano wody tyle, że otrzymano klersę o gęstości 60° Bx'a. Z klersą powyższą robiono doświadczenia laboratoryjne, które wykazały, że absolutnego wydalenia żółtawego barwnika dokonać było niepodobna. Nawet przy intensywnem traktowaniu klersy, bo 0,1% hydrosiarczynu sodowego na 100 cukru, pozostawał lekki żółtawy odcień. Ponieważ działanie hydrosiarczynów streszcza się nie w działaniu momentalnem, przypuszczałem więc, że efekt odbarwiania będzie się wzmagał, w miarę podgęszczania się i że cukrzyca ewentualnie rafinada będzie wreszcie wolna od barwnika.

Postępowano w dalszym ciągu w następujący sposób:

Rozpuszczone w wodzie 30 ctr. cukru zagotowywano do 75° C., poczem dodano 370 *g* hydrosiarczynu sodowego, sypiąc go cienką warstwą i mieszając mieszadłem z transmisyi i ręcznie przy pomocy wiosła. Po należytem wymieszaniu w obawie przed inwersyą dodawano jeszcze 1—2 kwart mleka wapiennego o gęstości 12° Bé. W temperaturze 75° C. utrzymywano klersy w ciągu 1/4 godziny, a następnie dopiero opuszczano je na cedzidła mechaniczne, posługując się do przecedzenia filtrami Taylora. Niezbyt spełniały one swą rolę. Klersa po przefiltrowaniu była cokolwiek mętna.

Próbki do analizy brano z każdej drugiej klarownicy. Poniższa tabelka bliżej charakteryzuje własności klersy traktowanej hydrosiarczynem:

Klarownica	Bx	Cuk.	Czyst.	Barwa w 100 *g*	Barwa na 100 cukru	SO_2	Nierozłożonych hydrosiarczynów	Ciał redukujących
Przed traktowaniem hydrosiarczynem	61,2	60,7	99,2	0,83	1,36	nic	—	Ślady miedzi
I	61,2	60,7	99,2	0,56	0,91	0,021	Indygo nieodbarwia	"
III	61,0	60,6	99,1	0,53	0,87	0,024	"	"
V	61,2	60,7	99,2	0,67	1,00	0,031	"	"

Odbarwienie więc otrzymano względnie nieznaczne. Z powyższych klers otrzymano cukrzycę, która jednakże kolorem różniła się znaczniej od cukrzyc, otrzymywanych przy pomocy węgla kostnego.

Cukrzyca gotowała się bardzo dobrze i pod tym względem zarzutu żadnego uczynić niepodobna. Skład jej chemiczny w porównaniu do cukrzycy zwykłej był następujący:

	Cukrzyca hydrosiarkowana	Zwykła
Bx.	92,7	91,5
Cuk.	91,7	90,85
Czyst.	98,92	99,2
Popiołów	0,025	nic
Alkaliczność	0,0016	kwaśna
Ciał redukujących . . .	26,3 *mg* Cu	36,75 *mg* Cu.

Niższa czystość wypadła wskutek alkalizowania wapnem klersy, co uwydatniło się w wyższej zawartości popiołu.

Z powyższej cukrzycy zrobiono głowy. Już po pierwszej zalewce zabiałem widać było różnicę w głowach na niekorzyść hydrosiarkowanych. Dalsze ich zabielanie absolutnie nie pomagało, nawet po 7-krotnem zalaniu zabiałem głowy były silnie zażółcone, tak, że nie pozostawało nic innego, jak tylko porąbać je i powrotnie do klarownicy zawrócić. To doświadczenie przekonało aż nadto wyraźnie, że w danym wypadku hydrosiarczyn nie jest w stanie usunąć filtracyi kostnej w rafineryi.

Otrzymane odcieki były bez porównania ciemniejsze. Tak niekorzystne wyniki wstrzymały nas z kontynuowaniem doświadczenia hydrosiarczynami w rafineryi, tem bardziej, że tak zapowiadane rezultaty usposobiły Dyrekcyę niekorzystnie do tego środka.

Otrzymane tak fatalne wyniki doświadczeń skłoniły nas do szukania przyczyn tego zjawiska. Przyczyny te streszczały się, zdaniem mojem, w następujących własnościach, towarzyszących doświadczeniom.

Przedewszystkiem odbarwiające własności hydrosiarczynów były silnie wstrzymywane przez obecność wolnego wapna. Jest to rzeczą zrozumiałą, że wolny kwas siarkawy energiczniej odbarwia, aniżeli siarczyn wapniowy. Otóż w sokach, w klersach, gdzie wolnego wapna niema, gdzie alkaliczność powodowana jest obecnością zasad organicznych, a wapno jest związane silnie, wtedy wydzielający się kwas siarkawy odbarwia. Takich soków gęstych, cukrzyc mamy wiele. Jestem nawet skłonny do twierdzenia, że wogóle w normalnych zdrowych cukrzycach naszych wolnego wapna niema i że alkaliczność powodowana jest głównie przez obecność zasad organicznych, nawet związanego z organatami wapna jest niewiele. To zdanie postaram się w przyszłości niedalekiej poprzeć liczbami analitycznemi.

Otóż w naszej klersie wolne wapno było i było go tyle, że ulatniający się SO_2 był wiązany przez wapń i dlatego odbarwiały tu siarczyny i wodór, nie zaś wolny kwas siarkowy. Reakcya taka da się uzmysłowić z równania:

$$Na_2S_2O_4 + CaO + H_2O = Na_2SO_3 + CaSO_3 + H_2,$$

gdy tymczasem w braku wapna reakcya idzie podług równania:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2.$$

Pragnąc się upewnić, że powyższe wyjaśnienie jest słusznem, wykonałem następujące doświadczenie:

Rozpuszczono 500 *g* ciemnej cukrzycy I-ej w 1000 cm^3 wody. Z roztworu tego wzięto próbki po 100 cm^3 i zadawano pierwsze trzy: 0,01, 0,02 i 0,05 *g* hydrosiarczynu sodowego. Następne porcye zadano takiemiż ilościami hydrosiarczynu plus odpowiednie ilości mleka wapiennego, a więc 0,01 *g* proszku Z. w 1 cm^3 mleka wapiennego, 0,02 *g* proszku Z. + 2 cm^3 mleka wapiennego i 0,05 *g* proszku Z. + 5 cm^3 mleka wapiennego. Próbówki z zawartościami wstawiono do wrzącej kąpieli wodnej i pozostawiono tam 1 godzinę czasu.

Z początku zdawało się, że płyny są jednakowo jasne, lecz po upływie $^1/_2$ godziny płyny nawapnione poczęły ciemnieć.

Liczby poniższe objaśnią bliżej wykonane doświadczenie:

	Barwa nienawapnionego	Berwa nawapnionego
100 cm^3 cukrzycy	48,3	—
„ „ „ + 0,01 g proszku Z.	33,8	42,8
„ „ „ + 0,02 „ „	25,9	34,8
„ „ „ + 0,05 „ „	22,2	28,5

To doświadczenie przekonywa, zdaje się, dostatecznie, że wapno wstrzymuje znacznie odbarwienie. Byłoby jednakże rzeczą ryzykowną stosować do rafineryi hydrosiarczyn bez wapna, ze względu na możliwość inwersyi cukru i dlatego działanie hydrosiarczynu w rafineryi będzie zawsze mniej intensywne, aniżeli w surowej fabrykacyi.

Drugim ważnym czynnikiem w odbarwianiu przy pomocy hydrosiarczynów jest kwestya karmelu.

Wszyscy prawie dotychczasowi badacze stwierdzili, że na karmel hydrosiarczyn nie działa. Otóż, zdaje się, że w tym względzie wiadomości są cokolwiek nieścisłe. Hydrosiarczyny odbarwiają karmel wprawdzie niezbyt energicznie, ale karmel niealkalizowany przy pomocy alkaliów mineralnych. Że tak jest, przekonałem się z następującego doświadczenia:

Przygotowałem 500 g cukru skaramelizowanego przez stopienie go na wolnym ogniu. Tę ilość cukru rozpuściłem w 1000 cm^3 wody i zadawałem hydrosiarczynem w ilościach 0,1, 0,2 i 0,5 g. Odbarwienie otrzymałem na Stammerze:

0,1 g	około	200
0,2 „	„	100
0,5 „	„	80

Po zadaniu niewielką ilością wapna roztwór przybrał kolor czarnego melasu, który już zupełnie nie dał się rozjaśnić.

Ważne te własności karmelu objaśniają nam te poniekąd rozbieżne zdania co do działania hydrosiarczynów.

Obecność karmelu w roztworach alkalicznych od alkaliów mineralnych daje tak silne zabarwienie, że ani mowy być nie może o tem, aby je udało się rozjaśnić.

Temi własnościami karamelu należy tłumaczyć, że, mimo wielu prób, dotychczas nie udało się odbarwiać przy pomocy hydrosiarczynów melasów rafineryjnych. Zdaje się więc, że w danym wypadku mieliśmy do czynienia z karamelem, na który wapno działało w ten sposób, że zwiększało barwnik, hydrosiarczyn zaś jego nie odbarwiał. Doświadczenie wykazało, że filtracyi kostnej w danym wypadku usunąć było niepodobna.

Doświadczenia nad działaniem hydrosiarczynu sodowego w surowej fabrykacyi.

Z preparatem powyższym wykonano doświadczenie nad działaniem jego na soki gęste.

Preparat ten w surowej fabrykacyi mógłby mieć tylko wtedy zastosowanie, gdyby mógł zastąpić filtracyę kostną. I dlatego zdecydowaliśmy się zgotować kilka warów bez filtracyi kostnej.

Przeprowadzenie powyższego doświadczenia w cukrowni „Łyszkowice“ było o tyle ułatwione, że filtracya kostna była tam intensywnie stosowana i że soków tam nie siarkowano. Z drugiej strony jednakże filtracya kostna zastępowała tam filtracyę mechaniczną i, oprócz filtrów kostnych, innych cedzideł dla soków tam nie było.

Dla przecedzenia soku gęstego hydrosiarkowanego zaradziliśmy sobie w ten sposób, że sok po hydrosiarkowaniu przeprowadzono przez filtr żwirowy i następnie przez filtr kostny, napełniony staremi nieodżywianemi kośćmi, których siła odbarwienia równała się zeru. Działanie więc tych filtrów było wyłącznie mechaniczne, odbarwienia żadnego nie było, o czem przekonaliśmy się, przepuszczając sok gęsty, nietraktowany hydrosiarczynem, i kilkakrotne próby wykazały, że sok absolutnie się nie przejaśniał.

Dokonano najpierw doświadczenia laboratoryjne, z których wynikło, że stosując na 100 cukru zawartego w soku gęstym 0,015% hydrosiarczynu, otrzymujemy już dostateczny efekt odbarwienia.

Doświadczenia fabryczne przeprowadziłem w ten sposób, że do skrzynki umieszczonej na wieży wymierzono objętość soku 17,25 *hl*. Do tej ilości soku dodano 200 *g* hydrosiarczynu sodowego, co wypadnie, jak doświadczenie laboratoryjne wymagało, 0,015% na 100 cukru, zawartego w soku gęstym. Następnie dodano 1 kufel mleka wapiennego. Po należytem wymieszaniu wiosłem, puszczono na filtracyę mechaniczną, przez którą po przejściu zauważono, że pierwotnie odbarwiony sok zciemniał. Dlatego też do następnych skrzynek hydrosiarczyn podwojono, mianowicie dodawano 400 *g* na 17,25 *hl* soku, co wypadnie na 100 cz. cukru, zawartego w soku gęstym, 0,03% hydrosiarczynu. Stosując powyższe ilości, otrzymywano już efekt odbarwienia stały. W obawie przed inwersyą cukru, po dodaniu do soku hydrosiarczynu, dodano następnie dwa kufle mleka wapiennego o gęstości 16^0 Bé. Syrop tak traktowany wymieszano energicznie wiosłem, poczem puszczono na filtry mechaniczne, a z nich do warnika.

Odbarwienie otrzymano intensywne i trwałe.

Z każdej skrzynki brano próbkę do cylindra przed traktowaniem hydrosiarczynem i po traktowaniu. Skrzynek takich na war szło 8. Z ośmiu takich skrzynek otrzymano próbkę przeciętną, którą zanalizowano.

Z pierwszych dwóch warów otrzymane próbki zaanalizowano; rezultaty streszczają się w poniższych liczbach:

	Bx.	Pol.	Czyst.	Barwa w 100 cz. soku	Barwa w 100 cz. cukru	Alkal.
War I przed hydrosiarcz. . .	64,2	60,1	93,61	20,19	33,57	0,03
„ po „ . .	64,5	60,3	93,4	12,21	20,24	0,03
„ II przed „ . .	56,0	53,1	94,8	21,42	40,3	0,01
„ po „ . .	57,3	54,2	94,59	12,0	22,1	0,025

Oprócz tych, zgotowano jeszcze z hydrosiarczynami dwa wary. Próbki soków z następnych dwóch warów zmieszano z poprzedniemi próbkami i zanalizowano:

Przeciętna z 4-ch warów	Bx.	Cuk.	Czyst.	Barwa w soku	Barwa w cukrze	Alkal.
przed hydrosiarcz.	57,8	54,7	94,63	24,99	45,4	0,005
po „	58,9	55,7	94,56	12,99	23,32	0,015

Z powyższych liczb skonstatować należy około 50% efektu odbarwienia oraz utrzymanie się stałej alkaliczności. Ostatni szczegół jest ważny z tego względu, że po dodaniu hydrosiarczynu alkaliczność zanika i nawet duża dawka wapna nie wiele na razie pomaga, lecz po upływie krótkiego gotowania, kiedy hydrosiarczyny się rozłożą, następuje powrót alkaliczności. Te własności zdają się przemawiać wogóle za tem, aby wapna do soków hydrosiarkowanych nie dodawać. Obawiać się przytem inwersyi nie należy. Przypomnę tu Sz. Panom nasze doświadczenia nad zdolnością inwersyjną kwasu siarkawego. Okazało się z nich, że kwas siarkawy czyste roztwory cukrowe inwertuje szybko, soki zaś, oraz niższe produkty znacznie wolniej. Okazało się, że sok półgęsty [1]), zakwaszony do kwasowości, wyrażonej w 8,3 cm^3 $^1/_{10}$ KOH, dopiero wykazywał obecność cukru przemienionego. Tak małe ilości stosowanego hydrosiarczynu stanowczo przemawiają za tem, że inwersyi obawiać się nie należy.

Z powyższych warów otrzymano cukrzyce, które na oko nie różniły się w kolorze z cukrzycami, otrzymywanemi przez filtracyę kostną.

Cukrzyce gotowały się znakomicie, co specyalnie przez gotowaczy było podkreślane. Otrzymany cukier był piękny, lśniący, biały. Wyglądem zewnętrznym przewyższał cukier otrzymywany przez filtracyę kostną.

Cukier wolny był od inwersyi, strącał zaledwie 28,9 *mg* Cu.

W smaku nie dało się wyczuć absolutnie obecności kwasu siarkawego.

Doświadczenia nad działaniem „redo“.

Bardziej interesującą rzeczą dla nas było przekonać się o działaniu redo na soki. Preparat ten wyrabiany jest w Rosyi, wolny jest od opłat celnych, a więc powinien być znacznie tańszy. Z tej czy innej przyczyny o preparacie redo więcej się słyszy, więcej też z nim dokonywano doświadczeń i, jak donoszą „paski“, preparat ten w kilku cukrowniach na Podolu, Ukrainie i za Dnieprem jest materyałem codziennego użytku. Niestety, nie rozporządzałem zbyt długim czasem, aby działanie redo obserwować dłużej. Obserwacye moje ograniczyły się jedynie do 4-ch warów cukrzycy w cukrowni Łyszkowice i kilku warów w cukrowni „Sójki“.

Preparat „redo“ jest to hydrosiarczyn wapniowy o wzorze CaS_2O_4. Jest biała gęsta masa, bez zapachu, wyglądem przypominająca gęste mleko wapienne. Zawiera ona 21,25% CaO i 31,5% SO_3. Wyliczając z ilości ogólnej CaO, wypad-

[1]) Gaz. Cukr. 1904 r., str. 418.

nie, że w masie tej jest 63,74% CaS_2O_4 chemicznie czystego. Pozostałość będzie dla nas balastem bezużytecznym i wynosić będzie 36,26% [1]).

Porównywując gatunek preparatu wapniowego z preparatem sodowym, ostatni wypadnie korzystniej, gdyż chemicznie czystego, czynnego hydrosiarczynu, obliczając te ilości sodu, powinno być 95%. Cena więc ich powinna być w stosunku 95 i 63,74. Ponieważ cena hydrosiarczynu sodowego loco Moskwa wynosi rub. 24 kop. 50, cena więc „redo" powinna wynosić za 1 pud 16 rubli. Tymczasem pobierają 15 rubli. Mimo to wyraziłbym zdanie, że, jeżeli redo pragnie skuteczniej konkurować z hydrosiarczynem sodowym, to cena jego powinna być obniżona.

Z tych więc względów do doświadczeń redo przykładałem specyalną uwagę.

Pierwotnie doświadczenia laboratoryjne wykazały, że należało na 100 cz. cukru zawartego w soku gęstym dodawać 0,055% redo. Wypadło więc, że do skrzynki, w której umieszczono 17,25 *hl* soku, należało dodać 600 *g* redo. Po dodaniu tej ilości otrzymano odbarwienie nadzwyczajnie intensywne.

Następnie silnie wymieszano zawartość skrzynki i dodano do mleka wapiennego 1 mały kułelek objętości 500 cm^3. Mleko posiadało 16^0 Bé. Ta mała ilość wapna zupełnie wystarczała, aby alkaliczność utrzymać i, chociaż była obniżyła się chwilowo, to następnie znów otrzymała swą stałą alkaliczność.

Tak traktowany sok przechodził następnie przez filtr żwirowy i kostny, wypełniony staremi nieodżywianemi kośćmi.

Z każdej skrzynki brano próbki do analizy, w celu skonstatowania efektu odbarwienia.

Poniższa tabelka objaśnia bliżej rezultat doświadczenia:

	Bx.	Cuk.	Czyst.	Barwa w 100 cz. soku	Barwa w 100 cz. cukru
Sok przeciętny niefiltrowany nieredozowany	56,4	53,7	95,21	22,15	41,28
Sok przeciętny, filtrowany przez kości	56,9	54,3	95,43	18,75	34,5
„ „ redozowany z pierwszych 2-ch warów . . .	49,96	47,2	95,02	9,63	20,4
Sok przeciętny, redozowany z drugich warów	56,23	53,7	95,5	11,39	21,2

Przyjmując więc, że przeciętnie w sokach było po 53,7% cukru, wypadnie, że efekt odbarwienia przy pomocy redo równał się efektowi odbarwienia hydrosiarczynu sodu w tym wypadku, jeżeli pierwszy stosowano w ilości 0,051 *g* redo i 0,033 *g* hydrosiarczynu sodu.

Z powyższych soków zgotowano 4 wary cukrzycy, które dały po 62,3%.

Otrzymany cukier był biały, lśniący, wolny od inwertu.

Pozostaje jeszcze do omówienia kwestya obliczenia, któreby wskazywało, co ekonomiczniej byłoby używać: redo czy hydrosiarczyny.

Na 100 cz. cukru zawartego w soku gęstym stosowano 0,033% hydrosiarczynu sodowego i 0,051% redo.

---

[1]) Liczby te są, oczywiście, konwencyonalne.

Liczby te lepiej się przedstawią w następującem obliczeniu: Przyjmujemy, że w soku gęstym było przeciętnie dla soku hydrosiarkowanego i redozowanego 53,7% cukru, wtedy w skrzynce było cukru 1175,4 *kg*, czyli na 1 skrzynkę wypadło 0,387 *kg* hydrosiarczynu sodowego. Na 4 wary wypadnie, że zużyto 12,38 *kg* proszku Z. Koszt więc wypadnie 12,38×1,53=18 rub. 94 k. Przeprowadzając podobny rachunek z redo, wypadnie, że na 1 skrzynkę wypadnie 0,600 *kg* redo, na 4 zaś wary 19,2 *kg*. Mnożąc 19,2×0,6=17,85, czyli w naszym wypadku na 4-ch warach takiej wypadło redozowanie rub. 3 kop. 56. Ponieważ z cukrzycy około 300 ctr. otrzymywano ± 180 ctr. mączki, wypadnie więc, że na 1 pud cukru hydrosiarkowanie sodowe kosztować będzie 1,05 kop., redozowanie zaś na 1 pud cukru 0,98 kop.

Obliczenie powyższe ma oczywiście względne znaczenie, oparte bowiem ono jest na 4-ch warach dla poszczególnego preparatu.

Obserwacye nad działaniem „redo" na soki nienormalne.

Tydzień temu miałem sposobność oglądać działanie redo na soki i gotowanie w cukrowni „Marya". Ponieważ okoliczności i warunki odbywania doświadczeń były specyalne, uważam więc za rzecz interesującą rezultatami doświadczeń podzielić się z Szan. Panami. Do przerobu szły buraki, które po odwilżach kilkutygodniowych i zagrzaniu w kopcach przetrwały żywo w pamięci naszej stojące mrozy, sięgające powyżej 20° R. Buraki przy 15,5% z polaryzacyi bezpośredniej wykazywały przeciętnie: Bx. 20,05, cuk. 16,72, czyst. 83,54. Na całym warsztacie dawało się odczuć utrudnione cedzenie, nieszczególne dyfundowanie i utrudnione gotowanie w warniku. W takich warunkach rozpoczęto dodawać „redo". Do skrzynki z sokiem gęstym, podzielonej na dwie części z oddzielnym przypływem i odpływem, nabierano do każdej części 2650 *l* soku, wagi przeciętnie 3275,4 *kg*. Do tej ilości dodawano w granicach 0,04 cz. redo na 100 materyj stałych. Ogółem na war zużyto do 16-tu skrzynek 10,6 *kg* redo, co się równa 28 funtom.

Po każdorazowem dodaniu redo, następowało intensywne odbarwienie około 50%. Lecz, niestety, odbarwienie to nie było stałem. Próbka soku gęstego przed i po dodaniu redo, pozostawiona na oknie, po upływie pewnego krótkiego czasu pod względem zabarwienia zrównała się. Dodawane redo bynajmniej nie wpłynęło na ulepszenie gotowania. Odbywało się ono w najfatalniejszych warunkach. Temperatura w warniku wynosiła 60° C., słup cieczy w warniku 600-centnarowym wynosił zaledwie $^1/_4$ warnika. W tych warunkach gotowanie waru trwało godz. 15 min. 10. Otrzymano cukier szary.

W nocy wstrzymano dodawanie redo. War gotował się lepiej, cukier otrzymano ładny, ale przy bardzo małej wydajności cukru.

Trzeci war gotowano z redo i znów stan się pogorszył. Znów temperatura pary wynosiła 62° C., gotowanie było fatalne. Jednocześnie w fabryce dało się zauważyć utrudnione cedzenie. Po 15-tu godzinach spuszczono 380 ctr. cukrzycy na rzadko. Cukier otrzymany był szary.

Tego rodzaju objawy dały powód do przypuszczeń, że mamy do czynienia z burakami niezdrowymi i że soki posiadają znaczną ilość soli wapiennych. Analiza chemiczna potwierdziła nasze przypuszczenia:

Sok po III-ej saturacyi przy 23,1° Bx'a w 100 *g* soku wykazywał 0,147 % CaO
„ „ „ „ „ „ „ 100 cz. Bx'a „ 0,636 „ „

Sok gęsty przy 57,6° Bx'a wykazywał w 100 *g* 0,317 % CaO; w 100 cz. Bx'a 0,55% CaO.

Sok gęsty przy 50,11° Bx'a wykazywał w 100 *g* 0,275% CaO; w 100 cz. Bx'a 0,542% CaO.

Sok gęsty po redozowaniu dawał cukrzycę, która przy 77,6° Bx'a zawierała w 100 *g* cukrzycy 0,56% CaO, w 100 cz. Bx'a — 0,721%.

Są to więc liczby bardzo duże, świadczą one wyraźnie, że rozkłady niecukrów nastąpiły w buraku przed fabrykacyą i że one są wskaźnikami nienormalności soków.

Zastosowaliśmy więc zwykłą w takich wypadkach receptę, mianowicie do kotła III-ej saturacyi dodawaliśmy po 2 funty sody. Poprawa nastąpiła w ciągu kilku godzin. Cukrzyca gotowała się coraz lepiej, w końcu bardzo dobrze.

Wtedy wstrzymano siarkowanie, zastępując je hydrosiarkowaniem wapniowem.

Działanie redo wystąpiło w całej pełni: odbarwienie było nadzwyczajnie intensywne, gotowanie bez zarzutu.

W ten sposób zgotowano 5 warów, t. j. do końca kampanii. Poniższe liczby charakteryzują bliżej gotowane soki:

Nr. waru	Sody funt.	Redo na 1 war funt.	Sok gęsty Bx.	Sok gęsty cuk.	Sok gęsty czyst.	Cukrzyca Bx.	Cukrzyca cuk.	Cukrzyca czyst.
194	2	28	52,8	47,12	89,24	93,17	86,68	93,03
195	2	18	50,3	45,7	91,15	94,12	87,5	92,96
196	2	18	50,9	47,9	92,51	94,92	88,5	93,28
197	2	18	54,2	50,16	92,54	94,18	86,85	92,21
198	2	18	48,7	44,69	91,77			

Przeciętne cukrzyce z 5-iu warów zawierały przy 92,46° Bx'a w 100 *g* cukrzycy 0,49% CaO, w 100 zaś cz. Bx'a 0,53% CaO.

Jest to liczba charakterystyczna, pomimo tak dużej ilości wapna, gotowanie było normalne, przekroczenie zaś jego już powodowało utrudnione gotowanie.

Z powyższych obserwacyj widzimy, że redo na soki obfitujące w duże ilości soli wapiennych nie działa dodatnio. Naodwrót, zdaje się, po dodaniu redo do takich soków zwiększamy ilość soli wapiennych i gotowanie staje się bardziej utrudnione. Zamiana soli wapiennych przez sodowe, jako mniej kleiste, ułatwia gotowanie soków.

Jeżeli teraz porównamy działanie hydrosiarczynów na klersę rafineryjną nawapnioną i na soki surowe, obfitujące w sole wapienne, to widzimy pewną analogię, streszczającą się w tem, że odbarwiające własności hydrosiarczynów redukują się tu znacznie, albo nawet znikają zupełnie.

Cukier otrzymany z tych soków był ładny.

Powyższe obserwacye i doświadczenia nastręczają pewien szereg myśli, które sformułować się dają w następujących zdaniach:

1) Hydrosiarczyny: sodowy i wapniowy odbarwiają intensywnie.

2) Wolne wapno, zawarte w czystych syropach cukrowych, zmniejsza intensywność odbarwienia.

3) Wolne wapno, potęgując zabarwienie karamelu, wstrzymuje przez to odbarwiające działanie hydrosiarczynów.

4) W zdrowych sokach buraczanych redo na równi z hydrosiarczynem sodowym zastępuje znakomicie filtracyę kostną.

5) Soki nienormalne, charakteryzowane dużą ilością soli wapiennych, pod działaniem hydrosiarczynu odbarwiają przemijająco, nie ułatwiają gotowania, nie zmniejszają kleistości soku. Zastąpienie wapna przez sole sodowe, usuwając utrudnione gotowanie, powodują intensywne odbarwienie soków zapomocą hydrosiarczynów.

Nasze minie i nasze biele ołowiane.

PODALI

Dr. L. Nowakowski i J. Muszyński.

Minia ołowiowa jest to związek, któremu przypisujemy wzór $PbO_2 . 2PbO$, czyli Pb_3O_4. Otrzymuje się ona przez odpowiednie utlenianie ołowiu, co uskutecznia się w odpowiednich piecach przy dostatecznym dostępie powietrza.

Minia jest to czerwony ciężki proszek o ciężarze właściwym 8,62—9,12. Po ogrzaniu przybiera barwę fioletową, następnie czarną. Rozpuszcza się ona w stężonym kwasie octowym, tworząc octan, jak również w kwasie azotowym w obecności substancyi organicznych, jak cukru lub kwasu szczawiowego.

Minia ma zastosowanie do fabrykacyi szkła ołowianego (bezbarwnego), do glazury fajansu, używa się ona jako farba malarska do pokrywania dachów, fabrykacyi zapałek i t. d. Najbardziej jednak ważnem dla nas jest zastosowanie minii do uszczelnień komunikacyi wodnych, parowych i sokowych.

Jeżeli zmieszamy olej lniany z minią, wtedy minia oddaje tlen, który olej lniany utlenia do kwasu lnianego, substancyi stałej, bardzo twardej, która wszelkie wolne miejsca w złączonych rurach wypełnia. Energiczniej reakcya zachodzi, jeżeli zmieszamy minię nie z olejem lnianym, lecz z pokostem lnianym.

Pokost jest to produkt, który otrzymujemy przez gotowanie oleju lnianego na powietrzu, lub też przez gotowanie z glejtą ołowianą, tlenkiem ołowiowym lub dwutlenkiem manganu (kamieniem brunatnym). Ma on, jak wiadomo, własność schnięcia szybko na powietrzu.

Jeżeli więc na pokost działać będziemy minią ołowiową, to stosunkowo nieznaczne ilości minii wystarczą, aby pokost przekształcić w ciało stałe.

Zadaniem więc minii jest przedewszystkiem oddać tlen dla utlenienia ostatecznego pokostu, wreszcie aby uszczelnić wolne miejsca w skomunikowanych rurach.

Nie jest więc koniecznością przygotowywać kity ze 100% minii, gdyż tlenu do utlenienia pokostu stosunkowo nie wiele potrzeba. Dlatego też do minii dodają tańszą biel ołowianą, wreszcie konopie, które to materyały służą jako materyały uszczelniające. Tem też należy tłumaczyć, że w handlu spotykamy minie o dowolnej procentowości.

Handel minią spoczywa przeważnie w rękach drobnych kupców, którzy zajmują się już sami preparowaniem minii stosownie do cen, stosownie do aspiracyi zarobkowych i etyki handlującego. Preparowanie takich fabrykatów odbywa się bardzo prosto. Kupuje się 100%-we minie z ryskich lub innych fabryk, kupuje się siarczan baru już zabarwiony na czerwono, co wyrabiają niektóre fabryczki warszawskie, miesza się i sprzedaje. Oczywiście, w takich warunkach łatwo jest dosypać zadużo siarczanu baru, łatwo jest również sprzedać sam czerwony siarczan baru za 100%-wą minię.

Minie w cukrowni odgrywają ważną rolę. Jakkolwiek produktu tego cukrownie spotrzebowują niewiele i w budżecie cukrowni stanowią sumy bez znaczenia, to jednakże, ze względu na ważność tego materyału, należy się mu specyalna uwaga i troska odnośnie dobroci materyału. Oszczędności w tym kierunku miejsca mieć nie powinny.

Dzieje się jednakże w cukrowniach nie zawsze w tym duchu. Kwestya trzymania pakunków jest przedmiotem ciągłej troski i zabiegów personelu technicznego. Mimo to często zdarza się, że najstaranniejsze nawet ubijanie kitu, najbardziej pedantyczne obchodzenie się z tymi materyałami nie doprowadzają do celu. Przykład taki mieliśmy z cukrowni X. Kity przygotowywano tam w następujący sposób: Brano 40 funt. bieli ołowianej, 20 funt. minii i pokostu tyle, ile potrzeba, aby kit dobrze był wymieszany i spojony. Mieszaninę taką ubijano przez cały dzień, pozostawiając na noc w spokoju. Na drugi dzień dodawano drobno ciętych konopi i ubijano na nowo. W ten sposób przygotowany kit doskonale uszczelniał pakunki, trwały one od 3 do 4 lat. Przed ostatnią kampanią sprowadzono nowy zasób minii, z której przygotowane kity okazały się tak fatalne, że uszczelnione rury już po paru tygodniach zaczęły przepuszczać parę, wodę i soki. Sytuacya z każdym dniem się pogarszała. Rury parowe w miejscach uszczelnienia literalnie wszystkie przepuszczały, powodując znaczne straty na paliwie. Zaradzano sobie w ten sposób, że dawano pakunki nowe (przygotowane z tego samego materyału), lecz, oczywiście, nic to nie pomagało. W sąsiedniej fabryce,

należącej do tejże administracyi, pakunki, przygotowane z tegoż materyału, dawały takież same rezultaty. Kit ten po zużyciu stawał się zupełnie biały, jak glinka, był kruchy, łatwo się rozsypywał, gdy zwykle po kilkoletniem użyciu był zawsze czerwony i spoisty.

Przygotowano więc mieszaninę w innej koncentracyi, a mianowicie: brano 40 funt. bieli i 30 funt. minii. W ten sposób przygotowany kit trzymał znacznie lepiej i dłużej, chociaż nie dorównywał kitom lat dawnych.

Pomijając już straty, jakie w rzeczonej cukrowni ponoszono na parze, miano jeszcze wielki kłopot z utrzymaniem porządku w fabryce wobec ciągłego kapania soków i wody. W czasie zaś kampanii niepodobna było rozkręcać rur i zamieniać pakunków, musiano więc męczyć się tak do ukończenia kampanii. Jeżeli dodamy, że po ukończeniu kampanii należało wszystkie rury poodkręcać i nanowo uszczelniać, to obraz skutku nieanalizowanej minii wystąpi w całej pełni.

Materyały te zanalizowaliśmy. Minia ta zawierała:

Ciężar właściwy	4,46
PbO_2	3,6 %
PbO	23,3 „
Surogat ($BaSO_4$)	71,82 „

Minia więc była zaledwie 30%.

Analizowana biel ołowiana była dobra. Zawierała:

CO_2	13,5 %
PbO	86,4 „

Nierozpuszczalnych ciał w kwasie azotowym nie znaleziono, była więc wolna od domieszek.

Tego rodzaju wyniki analiz i zachowanie się kitu naprowadziło nas na myśl, że w tym kierunku muszą się odbywać duże nadużycia, że lekceważenie tego materyału pomocniczego doprowadza do wyników bardzo smutnych i dotkliwych.

Pragnąc bliżej zbadać ten materyał, wysłaliśmy do wszystkich naszych cukrowni odezwę, z prośbą o przysłanie nam próbek minii i bieli ołowianej, cen, przepisów przyrządzania kitów oraz przysłania spostrzeżeń nad zachowaniem się kitów w fabrykacyi.

23 cukrownie były łaskawe zadosyć uczynić naszej prośbie, za co na tem miejscu składamy im gorące podziękowanie.

Przysłane materyały zanalizowaliśmy. Streszczają się one w tablicy na str. 14.

Przeglądając uważnie wyniki dokonanych rozbiorów, możnaby podzielić minie na 4 gatunki:

1) *Minie 100%-we.* Charakteryzują się one dużym ciężarem właściwym, wahającym się w granicach liczb 10 do 7. Minie takie powinny się absolutnie rozpuszczać w kwasie azotowym, do którego dodaje się cokolwiek cukru gronowego lub innej substancyi organicznej, jak np. alkoholu. Minie takie zawierać powinny od 25 do 31% PbO_2, substancyi, która jest najbardziej czynna przy tworze-

Minie.

№	Przygotowanie kitu	Cena za 1 p. w rub.	Ciężar właściwy	PbO_2	PbO	Surogatu	Ołowiu	Skład minii
1	—	—	8,6	30,9	68,5	nic	znal.	100% minia z firmy „Kahlbaum" w Berlinie.
2	—	—	10,5	30,9	68,0	„	„	100% minia. Próba z cukrowni.
3	—	—	8,7	26,8	70,6	„	„	100% minia. Próba z cukrowni.
4	$2^1/_2$ cz. bieli i 1 cz. minii	6,00	7,01	30,3	66,7	ślady	„	100% minia. Próba z cukrowni.
5	1 cz. minii i 1 cz. bieli	4,80	8,23	29,8	63,6	„	„	100% minia. Próba z cukrowni.
6	—	4,80	8,34	28,1	68,5	„	„	100% minia. Próba z cukrowni.
7	3 cz. bieli i 1 cz. minii	3,60	5,38	20,47	61,56	15,84	„	15% $BaSO_4$ + 85% minii.
8	—	3,65	6,06	20,70	54,9	25,3	„	25% $BaSO_4$ + 75% minii.
9	1,5 cz. minii i 1 cz. bieli	4,00	—	22,6	53,4	24,19	„	25% $BaSO_4$ + 75% minii.
10	—	4,70	6,12	18,4	45,6	30,69	„	30% $BaSO_4$ + 70% minii.
11	1,6 cz. minii i 1 cz. bieli	2,60	4,95	12,2	14,9	33,08	„	35% $BaSO_4$ + 30% bliżej nieokreślonych surogatów + 35% minii.
12	2 cz. bieli i 1 cz. minii	4,40	6,19	17,5	34,45	38,40	„	40% $BaSO_4$ + 60% minii.
13	2 cz. bieli i 1 cz. minii	4,80	nie	oznaczono		54,5	„	54,5% $BaSO_4$.
14	1 cz. bieli i 1 cz. minii	5,20	4,83	10,9	19,9	57,69	„	60% $BaSO_4$.
15	2 cz. bieli i 1 cz. minii	2,80	4,52	0,6	23,3	71,82	niezn.	70% $BaSO_4$ zanieczyszczeń+minia
16	2 cz. bieli i 1 cz. minii	2,80	4,46	0,46	13,95	74,49	„	75% $BaSO_4$ zanieczyszczeń+minia
17	—	—	—	nic	17,2	77,2	„	Glina zabarwiona barwnikiem organicznym. Ołowiu ani śladu.
18	—	4,80	3,4	„	20,2	78,6	„	Glina zabarwiona barwnikiem, rozpuszczalnym w alkoholu i eterze.
19	1,5 cz. bieli i 1 cz. minii	2,80	3,63	„	19,2	80,74	„	Glina zabarwiona barwnikiem anilinowym, rozpuszczalnym w alkoholu i eterze
20	—	4,00	3,60		7,3	82,64	„	Glina zabarwiona barwnikiem anilinowym, rozpuszczalnym w alkoholu i eterze.
21	2 cz. bieli i 1 cz. minii	4,20	3,41	„	nic	91,05	„	Jak wyżej.
22	—	4,00	3,21	„	„	91,5	„	Jak wyżej.
23	—	—	2,43	„	„	93,99	„	Jak wyżej.

niu się kitu, oddaje bowiem tylko ona tlen, dla utlenienia pokostu lub oleju lnianego.

2) *Minie, składające się wyłącznie z siarczanu baru i minii 100%-wych.* Są one w handlu 85, 75, 70, 60, 50-procentowe. Charakteryzują się one ciężarem właściwym 5—6. W kwasie azotowym w obecności alkoholu lub cukru gronowego pozostawiają nierozpuszczalny siarczan baru. Minie takie wykazują stosownie do ilości dodanego siarczanu baru od 17 do 22% PbO_2. Oznaczenia te są konieczne, ze względu na to, że dają one odpowiedź, czy, oprócz siarczanu baru, nie dodane są inne surrogaty. Jeżeli dodamy do takiej minii alkoholu z eterem, to rozpuszczalnik ten nie powinien się zabarwić.

3) *Minie, składające się z siarczanu baru, gliny, cegły lub innego surogatu oraz barwnika anilinowego i właściwej minii.* Tego rodzaju materyał jest najbardziej niepożądany i powinien być uznawany za falsyfikat w całem tego słowa znaczeniu. Poznać go można z następujących reakcyi: Po dodaniu alkoholu z eterem barwnik anilinowy rozpuszcza się, zabarwiając alkohol na czerwono. Ciężar właściwy waha się w granicach liczb 4—5. W kwasie azotowym w obecności cukru gronowego lub alkoholu pozostawia osad nierozpuszczalny. Oprócz tego nadmienić należy, że ilości podane jako PbO_2 i PbO nie zawsze mają dosłowne znaczenie. Pochodzą one przez mianowanie $^1/_5$-norm. nadmanganianem potasu i dwuchromianem potasu i obliczenie zużytych cm^3 płynów na PbO_2 i PbO. Jeżeli w miniach takich znajdują się substancye organiczne, pochodzące np. od barwnika anilinowego, lub też substancye mineralne o niższej wartości, które pod wpływem tych płynów mogą przechodzić w wyższe wartości, to ilość zużytych cm^3 płynów normalnych będzie większa i będzie wykazywała niewłaściwą zawartość PbO_2 i PbO. Minie takie, prażone na ogniu z dmuchawki, pozostawiają biały osad, nie zaś, jak być powinno, kulki ołowiane.

4) *Minie, składające się z gliny, cegły i innych surogatów oraz barwnika anilinowego.* Jest to najgorszy gatunek minii. Nie mają one własności wiążących. Pakunki z tego materyału przygotowane nie trzymają. Poznać je bardzo łatwo. Po prażeniu na zwykłym ogniu szybko spala się barwnik anilinowy, pozostaje jasno-żółta glina. Po dodaniu alkoholu i eteru zabarwia się rozpuszczalnik na czerwono. Ciężar właściwy waha się w granicach 2,5—3,5. PbO_2 analiza nie wykazuje. Nierozpuszczalne substancye w kwasie azotowym przewyższają 90%.

Dwa ostatnie gatunki minii winny być stanowczo odrzucane, jako najgorsze bezużyteczne, a nawet szkodliwe falsyfikaty.

Kapitalnie przedstawiają się ceny, jakie płacą cukrownie za ten artykuł. Uważne przejrzenie tabelki jest bardzo pouczające:

Za minie typu 4, a więc glinę zwyczajną płacono rub. 2,80, 4,00, 4,20 i 4,80 za pud.

Tymczasem za minie 100%-we płacono także rub. 4,80 i 6,00 za pud.

Za minie typu drugiego płacono: rub. 3,60, 3,65, 4,00, 4,40 i 4,70.

Za minie typu trzeciego, a więc siarczan baru, zanieczyszczenia i trochę minii płacono również dowolnie: rub. 2,60, 2,80, 4,80 i 5,20.

Takie skoki charakteryzują aż nadto dostatecznie tę kwestyę. Mniemamy, że dalsze komentarze są zbyteczne.

Analiza minii.

1) *Ciężar właściwy* oznaczano drogą piknometryczną w kolbce na 50 cm^3. Oznaczenie to uskuteczniono w ten sposób, że wyważono najpierw kolbkę suchą, następnie kolbkę z wodą, a następnie kolbkę z minią, napełniając kolbkę tak, aby zajmowała minia mniej więcej 1 cm^3 objętości. Następnie dolewamy wody destylowanej, mieszamy dokładnie, aby powietrze wypędzić, następnie markujemy do kreski i ważymy.

Przykład wyliczenia:

Piknometr próżny ważył	23,9578 *g*
„ + woda	73,9704 „
„ + minia	31,8086 „
Minii zważono	7,8508 „
Piknometr + minia + woda	80,8976 „
„ + woda	6,9272 „

Waga minii bez wagi wody w równej jej objętości.

Z danych tych wyliczamy objętość minii, jaką zajmuje ona w piknometrze. Wynosi ona 7,8508 — 6,9272 = 0,9236.

Ciężar właściwy więc wyniesie:

$$\frac{7,8508}{0,9236} = 8,5.$$

2) *Oznaczenie nierozpuszczalnych substancyi w kwasie azotowym (siarczan baru).* Odważamy około 5 *g* minii, wsypujemy do zlewki, zalewając ją 10%-wym kwasem azotowym. Do roztworu dodajemy około 5 *g* cukru gronowego, sacharozy lub alkoholu. Następuje wtedy odtlenianie nierozpuszczalnego PbO_2, który przechodzi w rozpuszczalny PbO.

$$PbO_2 + \text{cukier} + 2HNO_3 = O + Pb(NO_3)_2 + H_2O.$$

Po zagotowaniu do wrzenia roztwór się przejaśnia, na dnie zaś pozostaje osad, który podlega dalszej charakterystyce. Osad ten cedzimy, spalamy i ważymy. Następnie stapiamy z sodą i próbujemy na druciku platynowym w ogniu. Jeżeli płomień zabarwia się na zielono, świadczy to, że osad ten składa się z $BaSO_4$. W większości wypadków osad ten jest właśnie $BaSO_4$, który da się już poznać z tego, że jest koloru białego i drobnopylasty. Jeżeli zaś osad ten jest koloru brunatnego lub czerwonego, to pochodzi on prawdopodobnie z dodanej do minii cegły mielonej. Jeżeli osad jest biały, a na ogniu nie daje zielonego zabarwienia, to pochodzić on może z $PbSO_4$, o czem łatwo się przekonać za pomocą siarczku amonu lub siarkowodoru.

Już powyższe oznaczenie daje odrazu przybliżoną ilość zanieczyszczeń. Ograniczać się jednakże na tem oznaczeniu nie można z tego względu, że do minii mogą być dodane rozpuszczalne surogaty, jak $CaCO_3$, $ZnSO_4$ i inne.

3) *Miareczkowe oznaczenie PbO_2 i PbO podług F. Luxa.* Jak wiadomo z powyższego, obecność dwutlenku ołowiu (PbO_2) jest konieczna ze względu na oddanie tlenu do utlenienia pokostu lub oleju lnianego i przekształcenie go w ciało stałe. Dla oznaczenia więc tego związku posługujemy się tu metodą Luxa, który szybko daje względnie dobre rezultaty dla celów technicznych.

Metoda ta polega na tem, że jeżeli na PbO_2 działamy mianowanym kwasem szczawiowym, to reakcya zachodzi według wzoru:

$$PbO_2 + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = PbO + 2CO_2 + H_2O.$$

Tworzy się więc rozpuszczalny PbO.

Z ilości zużytych *cm*³ kwasu szczawiowego możemy wyliczyć ilość PbO_2.

Jeżeli następnie na zredukowany PbO_2 do PbO i na PbO, znajdujące się w minii jako takie, działać będziemy mianowanym dwuchromianem potasu w obecności azotanu srebra, to reakcya zajdzie według wzoru:

$$2Pb(OH)_2 + K_2Cr_2O_7 = 2PbCrO_4 + 2KOH + H_2O.$$

Z ilości zużytych *cm*³ dwuchromianu potasu możemy wyliczyć ogólną ilość PbO, a z różnicy ilość właściwą.

Metoda jest następująca:

2,07 *g* minii wsypujemy do parowniczki porcelanowej objętości 300 *cm*³ i zadajemy dostateczną ilością rozcieńczonego kwasu azotowego (20—30 *cm*³). Zawartość parowniczki ogrzewamy do wrzenia, ciągle mieszając. Po kilku minutach minia rozkłada się na jednotlenek ołowiu, który się rozpuszcza w kwasie azotowym i na dwutlenek ołowiu w kwasie azotowym nierozpuszczalny. Dodajemy następnie 50 *cm*³ $^1/_5$-normalnego kwasu szczawiowego (12,6 *g* $C_2H_2O_4$ + + $2H_2O$ w litrze) i ogrzewamy do wrzenia. Dwutlenek ołowiu odtlenia się wtedy, rozpuszczając się w kwasie azotowym.

Utrzymując ciągłe wrzenie płynu, mianujemy następnie nadmiar kwasu szczawiowego zapomocą $^1/_5$-norm. roztworu nadmanganianu potasu, nie zwracając uwagi na to, czy osad pozostaje, czy nie. Odejmując od 50 *cm*³ $^1/_5$-norm. kwasu szczawiowego ilość zużytych *cm*³ $^1/_5$-norm. nadmanganianu potasu, otrzymujemy $^0/_0$ Pb w postaci PbO_2.

Zauważyć należy, że rozkład kwasu szczawiowego w czystym roztworze ołowiu, rozpuszczonego w kwasie azotowym, następuje wolniej, niż w obecności kwasu siarkowego. Pierwsze kilka kropli nadmanganianu potasu nie wstępują w reakcyę przez czas dłuższy nawet w temperaturze wrzenia; przy dalszem dodawaniu nadmanganianu potasu reakcya zostaje przyspieszona, ażeby zwolnieć znowu w końcu mianowania. Szybki więc przebieg reakcyi otrzymamy wtedy, jeżeli kwas szczawiowy w nadmiarze mianować będziemy nadmanganianem nie w postaci kropli, lecz wlejemy odrazu 5—10 *cm*³. Uczynić to możemy, bez obawy przemianowania, ponieważ minia najwyżej zawiera 30,21% ołowiu w postaci PbO_2, a zatem najmniej 19,79 *cm*³ $^1/_5$-norm. kwasu szczawiowego pozostaje do odmiano-

wania. W takich warunkach przebieg reakcyi jest szybki, staje się nieco wolniejszym dopiero pod koniec mianowania.

Mianowanie jest skończone, jeżeli zabarwienie wywołane dwiema kroplami kameleonu nie znika w ciągu 2-ch minut.

Pragnąc obliczyć otrzymaną ilość Pb na PbO_2, należy otrzymaną liczbę pomnożyć przez spółczynnik 1,1545.

Otrzymany w ten sposób płyn gotujemy do odbarwienia. Gdy odbarwienie pod wpływem gotowania nie nastąpi, dodajemy jedną kroplę kwasu szczawiowego, a następnie amoniaku do reakcyi prawie obojętnej. Następnie dodajemy octanu sodu lub amonu i mianujemy PbO roztworem dwuchromianu potasu, zawierającym w 1 *l* 14,761 *g* tej soli, posługując się azotanem srebra, jako wskaźnikiem. Powstały osad czerwony wykazuje koniec reakcyi.

Ilość zużytych centymetrów sześciennych wykazuje zawartość ogólną Pb w odsetkach na minię.

Jeżeli teraz od otrzymanej ogólnej ilości Pb odejmiemy znalezioną przy pomocy $^1/_5$-norm. nadmanganianu potasu %-wą zawartość Pb, związanego z tlenem jako PbO_2, to otrzymamy Pb, związane z tlenem jako PbO.

Pragnąc przeliczyć znaleziony w ten sposób Pb na PbO, należy pomnożyć przez spółczynnik 1,0773.

Przykład wyliczenia:

$^1/_5$-norm. kwasu szczawiowego wlano. . . 50 cm^3
Zużyto na odmianowanie $^1/_5$-norm. $KMnO_4$. 24,2 „
Znaleziono 25,8 cm^3 = 25,8% Pb, związanego jako PbO_2.

Na mianowanie ogólnej ilości Pb zużyto $K_2Cr_2O_7$ — 81,8 cm^3, co wykazuje 81,8% Pb.

A więc Pb związane jako PbO równać się będzie 81,8 — 25,8 = 56% Pb, jako PbO.

Z liczb tych wyliczamy: PbO_2 i PbO.

$$25{,}8 \times 1{,}1545 = 29{,}78\ \%\ PbO_2$$
$$56{,}8 \times 1{,}0773 = 60{,}96\ „\ PbO.$$

Powyższe oznaczenia dają dobre wyniki, jeżeli minia nie ma substancyi organicznych, lub też obcych ciał takich, które w danych warunkach mogłyby być utleniane. Minie fałszowane cegłą mieloną, lub też barwione organicznym barwnikiem anilinowym, wykazują obecność PbO, jakkolwiek ołowiu w nich niema. W takich wypadkach oczywiście oznaczenie to nie ma znaczenia dosłownego i minie charakteryzują powyżej opisane inne metody.

4) *Oznaczenie ogólnej ilości ołowiu, jako $PbSO_4$*. Rozpuszczamy odważoną ilość (około 0,5 *g*) minii w kwasie azotowym 10%-wym, z dodatkiem alkoholu dla odtlenienia PbO_2. Następnie doprowadzamy płyn do wrzenia, a następnie szybko cedzimy. Przesącz w parowniczce porcelanowej zadajemy 10%-wym

kwasem siarkowym. Strąca się wtedy siarczan ołowiu ($PbSO_4$), rozpuszczalny nieco w kwasie azotowym. W celu uwolnienia się od niego, odparowujemy płyn kilkakrotnie do konsystencyi prawie stałej, dolewając kwasu siarczanego. Pozostałość rozrzedzamy alkoholem, w którym $PbSO_4$ jest nierozpuszczalne i cedzimy przez sączek analityczny, poczem przemywamy ten ostatni wodą, zakwaszoną kwasem siarkowym, a następnie alkoholem.

Sączek z osadem suszymy, osad zsypujemy do tygla porcelanowego. Sączek spalamy na druciku, tygiel zaś podgrzewamy do spopielenia sączka. Następnie dodajemy jeszcze 3—5 kropli stężonego kwasu siarczanego, aby ewentualny PbS lub Pb utlenić do $PbSO_4$.

Otrzymaną wagę mnożymy przez spółczynnik 0,7357, otrzymujemy wtedy ilość PbO.

5) *Oznaczanie jakościowe ołowiu.* Wsypujemy trochę (około 1 *g*) minii na węgiel drzewny i prażymy go ogniem z dmuchawki. Powinniśmy otrzymać kulki ołowiu o połysku srebrzystym. Wszelkie inne domieszki pozostają na węglu w postaci białego lub żółtego proszku.

6) *Wykrywanie barwnika sztucznego.* Nieco minii skłócamy w próbówce z alkoholem i eterem. Jeżeli alkohol barwi się na czerwono, pochodzi to niewątpliwie z barwnika organicznego. Barwnik takiej minii podczas lekkiego ogrzewania szybko się zwęgla, a następnie spopiela.

Powyższe oznaczenia aż nadto dostatecznie charakteryzują minię.

Biele ołowiane.

Biel ołowiana jest to związek, który powstaje przez działanie bezwodnika kwasu węglowego na zasadowy octan ołowiu. Chemiczny wzór jego jest $PbCO_3 . Pb(OH)_2$. Chemicznie czysta biel ołowiana powinna posiadać CO_2—8,66% i PbO—87,60%. Techniczna biel ołowiana będzie oczywiście wykazywała wahania stosownie do sposobu fabrykacyi i pedantycznego jej wykonywania.

Brak kontroli nad tym materyałem powoduje również częste zafałszowania. Z łatwością da się wykrywać w bieli obecność siarczanu baru, witerytu ($BaCO_3$), gipsu ($CaSO_4$), siarczku cynku i innych.

Rezultaty wykonanych analiz bieli ołowianych, przysłanych przez 23 cukrownie Królestwa Polskiego, widoczne są z tablicy na str. 110.

Z powyższych analiz widzimy, że biele, otrzymywane przez nasze cukrownie, nie odpowiadają wymaganiom techniki i wymaganiom etyki handlowej. Z 22 analiz jedynie 11 były 100%. Ale też i cena, pojmowana loco Warszawa, była dowolna, waha się bowiem w granicach 6 rub. do 3 rub. 40 kop. za pud. Następne zaś już fałszowane są rozmaicie od 90 do 25%.

Ostatnie dwie próby Nr. 21 i 22 są już czystym falsyfikatem, nie mającym nic wspólnego z bielą ołowianą.

Ceny też są dowolne. Za 10%-wą np. biel płacono 5 rub. 20 kop. za pud, za 27%-wą—5 rub. 50 kop. Za falsyfikaty bez znaczenia 2 rub. 80 kop.

№	Cena za 1 pud. rb.	CO_2	PbO	Nierozpuszczalnych w HNO_3	Surogat	Skład bieli ołowianej
1	—	8,66	87,60	—	—	biel chemicznie czysta
2	—	9,60	89,90	niema	niema	100%
3	6,00	10,80	89,5	niema	niema	100%
4	4,80	11,40	87,4	0,83	—	prawie 100%
5	4,80	13,20	85,6	1,25	—	prawie 100%
6	4,40	9,63	85,97	niema	niema	100%
7	—	13,50	86,40	niema	niema	100%
8	4,00	10,20	85,54	niema	niema	100%
9	5,00	10,82	83,6	niema	niema	100%
10	4,40	10,70	83,6	niema	niema	100%
11	3,40	11,2	83,4	niema	niema	100%
12	6,64	7,60	70,10	23,32	$BaSO_4$	75%
13	3,60	6,53	52,40	35,96	$BaSO_4$	65%
14	—	7,88	57,24	34,17	$BaSO_4$ $CaSO_4$	65%
15	3,50	6,06	47,20	34,16	$BaSO_4$ $CaCO_3$	50% widoczna jest z wyliczenia otrzymanej PbO.
16	3,60	5,8	38,7	63,23	$BaSO_4$	45%
17	5,50	3,69	24,3	69,51	$BaSO_4$ $CaSO_4$	27%
18	—	2,61	15,3	81,34	$BaSO_4$ $CaSO_4$	17%
19	3,50	2,23	13,30	82,83	$BaSO_4$ $CaSO_4$	10%
20	5,20	2,63	12,90	82,83	$BaSO_4$ $CaSO_4$	10%
21	2,80	nic	2,35	97,58	$BaSO_4$ $PbSO_4$	falsyfikat zupełny
22	2,80	1,59	1,00	97,85	$BaSO_4$ $PbSO_4$ $CaCO_3$	falsyfikat zupełny

Analiza bieli ołowianej nie przedstawia specyalnych trudności.

Oznaczenie CO_2 uskutecznia się w aparaciku Gejslera.

Oznaczenie PbO wykonywa się metodą Luxa, jak przy minii, lub też oznacza się jako $PbSO_4$.

Nierozpuszczalne substancye w kwasie azotowym uskuteczniają się przy pomocy tejże samej metody, jak w minii.

Rozpoznawanie poszczególnych surogatów odbywa się zwykłą drogą chemiczną.

Powyżej opisane analizy nasuwają bezpośrednio wypływający wniosek, mianowicie konieczności częstego analizowania materyałów pomocniczych. Tę konieczność Laboratoryum kilkakrotnie już miało sposobność podkreślać i do ana-

lizowania nawoływać. W tym kierunku już wiele zrobiono. Jednakże, jak widać, nie wszystko. Pozostaje np. tak ważny materyał, jak węgiel lub torf, który nieco też jest zaniedbany, a który domaga się również oznaczeń kalorymetrycznych.

Poczuwamy się tu do miłego obowiązku złożenia publicznego podziękowania p. d-rowi H. Licińskiemu za inicyatywę do wykonania tej roboty oraz za jego liczne praktyczne wskazówki, których nam nie szczędził.

Przyczynek do poznania chemicznego efektu zimnej i gorącej defekacyi.

PODAŁ

Stanisław Lewicki.

Żywa dyskusya, jaka wywiązała się podczas debatów na kontraktach kijowskich nad sposobem d-ra Kowalskiego i St. Kozakowskiego, odnośnie roli, jaką gra wstępna defekacya soku dyfuzyjnego w nizkiej temperaturze przy pomocy małej dawki wapna, odsłoniła kilka kwestyi, które wymagają badań teoretycznych. Podnoszono, że pod wpływem małej dawki wapna na zimno strącamy najzłośliwsze niecukry i podnosimy spółczynnik czystości. Z drugiej znów strony przypuszczano, że pod wpływem strącania na zimno zachodzą odmienne warunki przekształceń optycznie czynnych niecukrów, które mogłyby wpływać na podniesienie się czystości. Przeciwnicy zimnej defekacyi twierdzą, że na gorąco strącać należy ze względu na białko, nucleiny, które trzeba strącić całkowicie, a rozpuszczone w formie peptonów rozłożyć aż choćby do kwasu szczawiowego, gdyż zaniedbanie tego może doprowadzić fabrykacyę do smutnych rezultatów.

W kwestyi tej dwa czynniki wymagają badań teoretycznych: 1) rola temperatury na soki i 2) rola zmniejszonej dawki wapna. I w jednym i drugim kierunku posiadamy prac niemało. Lecz ponieważ materyał buraczany ulega częstym zmianom, zdaje się więc, że mogłoby być rzeczą interesującą temat ten podnieść, opracowując go w ten sposób, aby mógł on dać odpowiedź, czy repliki i obawy przeciwników zimnej defekacyi opierają się na gruncie empirycznych danych, wreszcie, aby choć w ogólnikach odsłonić nieco te procesy chemiczne, które pod wpływem temperatur w sokach zachodzą.

Przyzwyczailiśmy się optycznie czynne substancye charakteryzować przeważnie jako substancye azotowe, dlatego też podczas prowadzenia studyów te związki, jak również popioły i białko uwzględniano.

Studya przeprowadzono w ten sposób, że sok wyciśnięty z buraków defekowano i saturowano w różnych temperaturach, poczynając od 35°, 45°, 55° i 70° C. Defekowano w ten sposób, że do 1 *l* soku dodawano 3% mleka wapiennego i mieszano ściśle 10 minut. Następnie saturowano do alkaliczności 0,1008 CaO, starając się alkaliczność ściśle utrzymać w tej liczbie.

Otrzymany w ten sposób sok odkażono formaliną i poddano oznaczeniom, zamieszczonym w poniższych tabelkach.

Azot ogólny oznaczono metodą Kjeldahl'a. Azot białkowy oznaczono metodą Stutzera.

Wyniki analiz zamieszczone są w poniższych tablicach.

Tablica I.

Doświadczenie 1.

Nr. doświadczenia	Sok z bur.	1	2	3	4	5
Temperatura w stopniach C. . . .	—	22°	35°	45°	55°	70°
% wapna	—	3	3	3	3	3
Alkaliczność . .	—	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008
Części stałych . .	14,64	14,20	14,24	14,34	14,47	14,87
Cukru	12,39	12,15	12,21	12,32	12,32	12,61
„ podł. Clerget'a	—	12,48	12,66	12,53	12,62	12,84
Czystość	84,65	85,56	85,74	85,91	85,12	84,83
Niecukru	2,25	2,05	2,03	2,02	2,15	2,26
Niec. na 100 cukru .	18,16	16,87	16,63	16,40	17,45	17,92
Popiołów	—	0,1931	0,2518	0,2751	0,3182	0,4825
Pop. na 100 cukru .	—	1,59	2,06	2,23	2,58	3,83
Niecukru organ. .	—	1,8569	1,7782	1,7449	1,8318	1,7775
„ „ na 100 cukru . .	—	15,28	14,57	14,17	14,87	14,09
Azotu ogólnego .	—	0,0341	0,0370	0,0399	0,0392	0,0394
„ „ na 100 cukru . .	—	0,280	0,303	0,324	0,318	0,312
Azotu białkow. . .	—	0,00074	0,00137	0,0028	0,0013	0,0019
„ „ na 100 cukru . .	—	0,0051	0,0112	0,0227	0,0106	0,0150
Azotu białkow. na 100 niecukru .	—	0.0361	0,0675	0,1386	0,0605	0,0841
Zabarwienie prz. na 100 cukru . .	—	39,92	62,53	93,25	142,17	313,84

Tablica II.

Doświadczenie 2.

Nr. doświadczenia	Sok z bur.	1	2	3	4	5
Temperatura w ^{0} C.	—	20^0	35^0	45^0	55^0	70^0
% wapna	—	3	3	3	3	3
Alkaliczność . . .	—	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008
Części stałych . .	13,72	12,92	13,23	13,31	13,62	13,90
Cukru	11,58	11,00	11,33	11,55	11,59	11,79
„ podł. Clerget'a	—	11,46	11,78	12,12	11,86	12,21
Czystość	84,40	85,14	85,64	86,78	85,12	84,80
Niecukru	2,14	1,92	1,90	1,76	2,03	2,11
Niec. na 100 cukru	18,48	17,45	16,77	15,24	17,51	17,89
Popiołów	—	0,2456	0,3246	0,3742	0,5138	0,6056
Pop. na 100 cukru	—	2,23	2,87	3,24	4,43	5,14
Niecukru organ. .	—	1,6744	1,5754	1,3858	1,5162	1,5044
„ „ na 100 cukru . .	—	15,22	13,90	12,00	13,08	12,75
Azotu ogólnego .	0,0760	0,0368	0,0381	0,0416	0,0405	0,0425
„ „ na 100 cukru . .	0,656	0,334	0,336	0,360	0,350	0,361
Azotu białkowego .	0,0336	0,000442	0,000443	0,000598	0,000591	0,000592
Azotu białkow. na 100 cukru . .	0,2902	0,0042	0,0039	0,0052	0,0051	0,0050
Azotu białkow. na 100 niecukru . .	1,5701	0,0230	0,0233	0,0339	0,0291	0,0281
Zabarwienie przez. na 100 cukru . .	—	37,91	42,02	50,91	72,82	124,90

Jak widać z tablic I i II, % wapna w obydwu doświadczeniach był jednakowy, alkaliczność również była jednakowa 0,1008, zmieniała się tylko w poszczególnych doświadczeniach temperatura.

Widzimy dalej, że Brixy stale zwiększały się pod wpływem temperatury. Następowało to, oczywiście, wskutek odparowania płynu i rozkładu ciał organicznych, które przechodziły po rozłożeniu do soku.

Jednocześnie zwiększał się % cukru, lecz nie bezwzględnie.

W miarę wzrostu temperatur zwiększał się % popiołów. Wzrost ten był wskaźnikiem rozkładu niecukrów na kwasy i wiązania przez nie CaO w formie soli wapniowych. Rozkład ten jest widoczny w nizkich stosunkowo temperaturach. On to głównie powoduje wzrost niecukrów. On też powoduje wzrost i spadek czystości w miarę wzrostu temperatur.

Odnośnie roli związków azotowych, to należy z liczb powyższych wnioskować, że na czystość one, zdaje się, nie wpływają. Wzrost azotu zauważamy podczas defekacyi w 45^0 C., później w tejże procentowości się utrzymuje. Zdaje się więc, że rozkład ciał organicznych dotyczy przeważnie ciał bezazotowych.

Godnym zaznaczenia jest fakt, że białko również wpływać na czystość nie może, ponieważ otrzymywano w poszczególnych oznaczeniach liczby zablizko zera stojące.

Powyższe oznaczenia były robione z sokiem wyciśniętym z buraków. Ponieważ buraki te leżały już dość długo, zdawało się, że takie rezultaty otrzymano tylko z sokiem nienormalnym. Postarałem się więc takież próby przeprowadzić z sokiem dyfuzyjnym podczas fabrykacyi. Uskuteczniłem to w cukrowni „Szpików", dzięki uprzejmości p. K. Henneberga, dyrektora tejże cukrowni.

Tablica III.

Doświadczenie 1.

Nr. doświadczenia	Sok dyfuzyjny.	1	2	3	4	5
Temperatura . . .	—	25°	35°	45°	55°	70°
% wapna	—	3	3	3	3	3
Alkaliczność . .	—	0,0980	0,0980	0,0980	0,0980	0,0980
Części stałych . .	15,98	15,18	15,27	15,29	15,31	15,62
Cukru	14,36	13,90	14,04	14,17	14,11	14,37
„ podł. Clerget'a	—	13,42	13,51	13,63	13,56	13,75
Czystość	89,86	91,55	91,94	92,68	92,16	92,02
Niecukru	1,62	1,28	1,23	1,12	1,20	1,25
Niec. na 100 cukru	11,28	9,21	8,76	7,90	8,50	8,69
Popiołów . . .	—	0,3128	0,3316	0,3366	0,3921	0,4608
Pop. na 100 cukru	—	2,25	2,36	2,37	2,77	3,21
Niecukru organ. .	—	0,9672	0,8984	0,7834	0,8088	0,7892
„ „ na 100 cukru . .	—	6,96	6,40	5,53	5,73	5,48
Azotu ogólnego .	0,0615	0,0290	0,0312	0,0315	0,312	0,312
„ „ na 100 cukru . .	0,428	0,209	0,222	0,222	0,221	0,219
Azotu białkowego .	0,0412	0,00125	0,00184	0,00202	0,00202	0,00198
„ „ na 100 cukru . .	0,287	0,009	0,013	0,014	0,014	0,014
Azotu białkow. na 100 niecukru .	2,543	0,097	0,106	0,125	0,117	0,112

Tablica IV.

Doświadczenie 2.

Nr. doświadczenia	Sok dyfuzyjny.	1	2	3	4	5
Temperatura . . .	—	25°	35°	45°	55°	70°
% wapna	—	3	3	3	3	3
Alkaliczność . . .	—	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008	0,1008
Części stałych . .	16,22	15,48	15,77	15,95	15,98	16,44
Cukru	14,59	14,28	14,60	14,79	14,76	15,08
„ podł. Clerget'a	—	14,02	14,46	14,58	14,56	14,72
Czystość	89,98	92,25	92,58	92,71	92,37	91,73

Nr. doświadczenia	Sok dyfuzyjny	1	2	3	4	5
Niecukru . . .	1,63	1,20	1,17	1,16	1,22	1,36
Niec. na 100 cukru	11,17	8,40	8,01	7,84	8,27	9,02
Niecukru organ. .	—	0,9454	0,8768	0,8651	0,8942	0,8875
„ „ na 100 cukru . .	—	6,62	6,01	5,85	6,06	5,89
Popiołów	—	0,2546	0,2932	0,2949	0,3258	0,4825
Pop. na 100 cukru .	—	1,78	2,01	1,99	2,21	3,20
Azotu ogólnego .	0,0722	0,0328	0,0350	0,0372	0,0371	0,0372
„ „ na 100 cukru . .	0,495	0,229	0,239	0,251	0,251	0,247
Azotu białkow. .	0,0384	0,0008	0,0012	0,0025	0,0022	0,0020
„ „ na 100 cukru . .	0,2632	0,0056	0,0082	0,0169	0,0148	0,0134
Azotu białkow. na 100 niecukru .	2,3558	0,0667	0,1026	0,2155	0,1803	0,1471

Tablica V.

Doświadczenie 3.

Temperatura . .	—	25°	35°	45°	55°	70°
% wapna	—	3	3	3	3	3
Alkaliczność. . .	—	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
Części stałych . .	16,94	16,02	16,08	16,25	16,30	16,42
Cukru	15,15	14,71	14,80	15,07	15,04	15,07
„ podł. Clerget'a	—	14,42	14,53	14,82	14,80	14,85
Czystość	89,42	91,84	92,06	92,75	92,30	91,81
Niecukru	1,79	1,31	1,28	1,18	1,26	1,35
Niec. na 100 cukru	11,81	8,91	8,65	7,83	8,38	8,96
Popiołów . . .	—	0,2765	0,3049	0,3104	0,3219	0,3843
Pop. na 100 cukru	—	1,88	2,06	2,06	2,14	2,55
Niecukru organ. .	—	1,0335	0,9751	0,8696	0,9381	0,9657
„ „ na 100 cukru . .	—	7,03	6,59	6,77	6,24	6,41
Azotu ogólnego .	0,0914	0,0408	0,0426	0,0432	0,0430	0,0434
„ „ na 100 cukru . .	0,603	0,277	0,288	0,287	0,286	0,288
Azotu białkow. .	0,0504	0,0016	0,0028	0,0032	0,0032	0,0033
„ „ na 100 cukru. . .	0,3327	0,0108	0,0188	0,0219	0,0213	0,0219
Azotu białkow. na 100 niecukru .	2,8159	0,1221	0,2188	0,2712	0,2540	0,2444

Jak zaznaczyłem wyżej, różnica w doświadczeniach, jakie przeprowadziłem w fabryce i jakie przeprowadziłem w Laboratoryum Centralnem, polegała na tem, że do prób brałem sok dyfuzyjny, pochodzący z zupełnie normalnych buraków.

Z tablic III, IV i V widzimy, że rezultaty, jakie otrzymałem w tym wypadku, niczem się prawie nie różnią od otrzymanych w Laboratoryum.

Z powyższych tablic możemy wyprowadzić następujące wnioski:

W miarę wzrostu temperatur defekacyi wzrasta również Brix. Następuje to wskutek odparowania wody oraz wskutek rozkładu ciał organicznych pod wpływem wapna i przechodzenia ich do soku. Że tak jest, widoczne to jest z tego, że wzrost części stałych jest większy, aniżeli wzrost popiołów.

Wzrost ten przeciętnie z 3-ch tablic wypadnie:

W temp.	35—25°	45—35°	55—45°	70—55°
Części stałych przybyło . .	0,14	0,12	0,03	0,29
Popiołów „ . .	0,03	0,00	0,02	0,09
Substancyi organ. „ . .	0,11	0,12	0,01	0,20

Z powyższego więc widzimy, że Brix wzrasta nie tylko kosztem popiołów, ale przedewszystkiem kosztem substancyi organicznych.

Lecz wzrasta on nierównomiernie; między temperaturą 55—45° wzrost Brix'a jest nieznaczący, daje się zauważyć również spadek polaryzacyi, który powoduje obniżenie czystości. W temperaturze zaś 70—50° rozkład jest najobfitszy. Soki wzbogacają się w substancye organiczne, ilość cukru pozostaje bez zmiany. Czystość więc się obniża.

W temp.	35—25°	45—35°	55—45°	70—55°
Czystość zmieniła się o	+ 0,38	+ 0,32	— 0,43	— 0,39.

Nie ulega więc wątpliwości fakt, że największe czystości otrzymaliśmy przez defekacye w temperaturze 45° C. Czy to czystość była pozorna? Czy powodowana była rozpuszczalnym optycznie czynnym niecukrem? Mniemam, że nie. Znalezione bowiem różnice i wahania w oznaczeniach metodą Clerget'a są w granicach błędów analitycznych.

Różnice polaryzacyi bezpośredniej i Clergetowskiej między poszczególnemi defekacyami przeciętnie z 3-ch soków wynoszą:

W temp.	35—25°	45—35°	55—45°	70—55°
Polaryzacye bezpośr. .	+ 0,18	+ 0,19	— 0,04	+ 0,16
Cukru p. Clerget'a . .	+ 0,20	+ 0,18	— 0,04	+ 0,13.

Przypuszczam, że optycznie czynne niecukry nie wykazywałyby tych warunków skręcalności podczas polaryzacyi bezpośredniej i inwersyjnej, jak i cukier.

Nie można też wielkiej roli przypisywać związkom azotowym. W temperaturze 45° C. azotu otrzymujemy największą ilość, poczem liczba ta utrzymuje się na jednym poziomie. Wprawdzie, azot wzrasta faktycznie, jeżeli uwzględnimy %-wy stosunek w soku wskutek zwiększonej wagi z powodu powiększonego Brix'a. Ale wzrost jest ten tak nieznaczny, że sądzę, iż przypisywać tym związkom większą rolę niepodobna.

Azotowi białkowemu również niepodobna przypisywać większego znaczenia, ze względu na ogromnie małe jego ilości.

Jeżeli zreasumujemy powyższe, to przyjdziemy do wniosku, że czystość soku najwyższa jest podczas defekacyi w temp. 45° C. i że czystość tę zawdzię-

czyć należy utrzymaniu rozkładalnych związków bezazotowych w stanie nierozkładalnym.

Wbrew twierdzeniom przeciwnikom zimnej defekacyi podkreślić należy, że białko nie wywiera tu wpływu ujemnego, bo w soku analiza chemiczna wykazuje minimalne jego ilości.

Na tem doświadczenia na razie zakończyłem, uważając je, jako przyczynek do oryentowania się w zawiłej kwestyi zimnej i gorącej defekacyi.

Praktycznych wyników moich doświadczeń nie przesądzam, bo i nie miałem celu oświadczać się na razie za tą lub ową defekacyą. Doświadczenia moje jednakże przemawiają, że podnoszony przez rzeczników zimnej defekacyi głos, że zimna defekacya podnosi czystość soku, jest zgodny z otrzymanemi przeze mnie liczbami.

O sile inwersyjnej hydrosiarczynu sodu.

PODALI

Dr. L. Nowakowski i J. Muszyński.

Wyniki ubiegłej i bieżącej kampanii rzucają dosyć korzystne światło na działanie hydrosiarczynów na soki cukrowe. Dochodzą wieści, że w niektórych cukrowniach hydrosiarczyn stał się już odczynnikiem codziennego użytku. Piśmiennictwo cukrownicze ogłasza prace, które wyjaśniają charakter odczynnika i wykazują rolę, jaką odgrywa lub odgrywać może ten preparat. Gdy działanie hydrosiarczynu na soki fabrykacyi surowej jest w znacznej mierze wyjaśnione, natomiast działanie jego w rafineryi pozostawia wiele niedomówień i sprzeczności. Działanie hydrosiarczynu np. na karamel dopiero w ostatniej chwili było bardziej wyświetlone pracą Herzfelda. Tak ważna i podstawowa kwestya, jak siła inwersyjna hydrosiarczynu, dotychczas nie była opracowywana. Kwestya ta przecież jest niezmiernie ważna dla rozstrzygnięcia, czy hydrosiarczyn sodu może być stosowany w rafineryi. Z tych więc względów Centralne Laboratoryum Cukrownicze uznało za rzecz ważną kwestyę tę podjąć i obrobić szczegółowo.

Do użytku cukrowniczego posiadamy dwa preparaty: hydrosiarczyn wapniowy, t. zw. „redo", i hydrosiarczyn sodowy, t. zw. „blankit". Zamierzaliśmy przedewszystkiem oprzeć studya nasze nad siłą inwersyjną hydrosiarczynu wapniowego. Z powodu jednakże trudności technicznych prób z „redo" zaniechaliśmy.

Hydrosiarczyn sodowy również nie należy do związków, które dałyby liczby stałe, na zasadzie których możnaby dać reguły siły inwersyjnej. Pod wpływem temperatury ulega on również jak redo rozkładowi, lecz znacznie słabszemu.

Liczby otrzymane nie posiadają charakteru ogólnego bezwzględnie, lecz tylko w przybliżeniu.

Z tych więc względów ograniczyliśmy studya nasze wyłącznie do hydrosiarczynu sodowego, otrzymanego z fabryki Badeńskiej w Ludwigshafen, zaopatrzonego marką Z. Przed użyciem hydrosiarczyn przechowywany był w piwnicy, a więc stosownie do przepisów utrzymywany był w chłodnej temperaturze.

Działanie hydrosiarczynu sodowego na soki cukrowe objaśnia się podług dwóch reakcyi: Według jednej powstaje wodór i kwas siarkawy w myśl równania:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2.$$

Według innej reakcya następuje w ten sposób, że pod wpływem temperatury powstaje hypotetyczne SO, które w wolnym stanie nie istnieje i dlatego utlenia się szybko do SO_2, zabierając tlen z substancyi, dających się łatwiej odtlenić. Reakcya ta przeszłaby podług wzorów:

$$Na_2S_2O_4 = Na_2SO_3 + SO$$
$$SO + H_2O = SO_2 + H_2,$$

czyli widzimy, że w obydwóch wypadkach mamy do czynienia tu z dwoma czynnikami inwersyjnymi: kwasem siarkawym, a następnie obojętną solą Na_2SO_3 lub utworzoną Na_2SO_4.

Co się tyczy kwasu siarkawego, to rola jego inwersyjna dostatecznie została wyjaśniona w szeregu prac. Stiepel zalicza go do kwasów słabych, oznacza jego stałą inwersyjną przy 25° C. na 15,96, zresztą jak również i piszący te słowa (Gaz. Cukr. t XXII, str. 413) konstatują, że kwas siarkawy podlega regułom, sformułowanym przez Wilhelmy'ego i jego następców.

Te reguły dają się ująć w następujących czterech punktach [1]):

1) Podczas inwersyi przy pomocy silnych kwasów (solnego, azotowego, siarczanego) w każdą jednostkę czasu inwertuje się stała część cukru; wielkość jej zależy od natury użytego kwasu.

2) Chyżość inwersyi przez działanie jednakowych ilości kwasu na rozmaite ilości cukru w jednostce objętości jest wciąż jednakowa, to znaczy, że nie zależy ona od ilości cukru; przy jednakowym stosunku wody do kwasu, czyli przy stałem stężeniu kwasu stała inwersyjna nie zależy od ilości cukru, a więc najbardziej stężone roztwory cukrowe mogą być zupełnie zinwertowane przez stosunkowo małe ilości kwasu.

3) Chemiczne działanie kwasu jest proporcyonalne do chemicznie czynnej masy, t. j. ilości w jednostce objętości czyli koncentracyi. Właściwą jednostką tej czynnej masy byłby więc roztwór, zawierający w 1 cm^3 wody ilość gramów, równających się ciężarowi cząsteczkowemu kwasu; z praktycznych względów używa się roztwór, zawierający ilość gramów, równą ciężarowi właściwemu, nie w 1 cm^3, lecz w 1000 cm^3. Powyższa proporcyonalność nie jest jednakże dokład-

[1]) Lippmann: „Chemie der Zuckerarten" str. 726.

na, chyżość inwersyjna przy silnych kwasach wzrasta szybciej, przy słabych wolniej, aniżeli koncentracya kwasu.

4) Chyżość inwersyjna wzrasta w wysokim stopniu ze wzrostem temperatury.

Na zasadzie tych reguł wyliczono stałe inwersyjne dla poszczególnych kwasów, które, przyjmując dla kwasu solnego 100, wyraża się w liczbach:

kwasu bromowodorowego . .	111,4	kwasu eretylosiarczanego . .	100
„ chlorowego	103,5	„ siarczanego	53,6
„ azotowego	100	„ szczawiowego . . .	18,57
„ fosforowego	6,21	„ siarkawego	15,16

Spotykamy się więc tu z pojęciem dwóch kategoryi kwasów: silnych i słabych pod względem inwersyjnym. Kwas siarkawy zaliczyć należy do bardzo słabych.

Drugi czynnik, który przy działaniu hydrosiarczynu sodowego odgrywać może rolę, jest obecność soli obojętnych. Tą kwestyą zajmował się specyalnie Spohr i rozstrzygnął ją w następujący sposób (Zeitsch. d. Ver. t. XXXV, str. 79 i t. XXXVI, str. 279):

Kwasy silne, jak kwas solny, bromowodorowy, w obecności soli obojętnych w ilościach równoważnych (chlorków lub azotanów) podwyższają swoją stałą inwersyjną, której przyrost wynosić nawet może do 10—20%. Przy zachowaniu jednej i tej samej ilości kwasu, w miarę zwiększania ilości soli obojętnej, zwiększa się proporcyonalnie siła inwersyjna. Ze wzrostem temperatury wzrasta przy zachowaniu jednakowych warunków działanie soli obojętnych; z początku przybliżona proporcyonalność utrzymuje się, później zaś spada.

Odmiennie zachowują się kwasy słabe. Przez dodanie równoważnych ilości stała inwersyjna się obniża. Kwas octowy np. traci siłę inwersyjną w obliczeniu na stałą inwersyjną przy dodaniu odpowiednich soli 2,5%. Podwyższenie temperatury powoduje jeszcze większe obniżenie stałej inwersyjnej. Nawet kwas siarczany należy do słabych kwasów; w obecności siarczanu potasu lub siarczanu hydrazyny jego stała inwersyjna jest mniejsza, aniżeli samego czystego kwasu.

Te uwagi muszą mieć ścisły związek z podjętą przez nas kwestyą, ponieważ, jak wyżej nadmieniono, na inwersyę wpływać musi kwas siarkawy i sole obojętne.

Nadmienić należy, że z jeszcze jednym czynnikiem liczyć się musimy, mianowicie świeżością preparatu. Dlatego też wykonano dwa analogiczne doświadczenia: jedno z preparatem możliwie świeżym, drugie z tymże preparatem, który pół roku w ciągu lata spoczywał na półkach laboratoryjnych. Świeży preparat wydziela więcej SO_2, musi więc więcej inwertować, starszy naodwrót.

O ile te wyżej nadmienione uwagi zgadzają się z rzeczywistością, widocznem to będzie z poniższych doświadczeń.

Doświadczenia wykonano z cukrem czystym, z sokami po III-ej saturacyi i cukrzycą.

I. Doświadczenia z cukrem czystym.

Przygotowano 6 *l* roztworu czystej rafinady. 200 cm^3 takiego syropu wlewano do kolbki na 200 cm^3, dodawano ściśle odważone ilości hydrosiarczynu sodowego, ustawiano na wrzącej kąpieli wodnej. Po dwugodzinnem ogrzewaniu studzono, domarkowywano do kreski i oznaczano polaryzacyę, kwasowość wobec fenolftaleiny, cukier przemieniony i ogólną ilość SO_2 sposobem wagowym. Oznaczenie SO_2 uskuteczniano w ten sposób, że 50 cm^3 roztworu wlewano do zlewki, dodawano wody bromowej i gotowano, następnie zakwaszano kwasem solnym i strącano SO_3 przy pomocy $BaCl_2$. Mniejsze ilości hydrosiarczynu sodowego, jak 0,02 *g*, 0,04 *g* i t. d., ze względu na trudności techniczne odważania bezpośredniego, dodawano w ten sposób, że odważono ściśle 2 *g*, wsypano do kolbki na 100 cm^3 i po rozpuszczeniu w 100 cm^3 zimnej wody z roztworu tego brano 1 cm^3, co się równa 0,02 *g*, następnie 2 cm^3, co się równa 0,04 *g* i t. d.

Wzięta do analizy rafinada była wolna od substancyi mineralnych; otrzymany syrop polaryzował 48,4, wykazywał słabokwaśną reakcyę wobec fenolftaleiny, strącał miedzi 80 *mg*, co się równa 0,19% cukru przemienionego.

Otrzymane dane analityczne dają możność ułożenia poniższej tabelki:

Tablica I.

Numer porządkowy	Ilość gramów hydrosiarczynu sodu	Kwasowość — CaO	Ogólna ilość SO_2	Polaryzacya	Ilość miedzi *mg*	Cukru przemienionego
1	nic	słabokwaśny	nic	48,4	80	0,19
2	0,02	0,0028	0,0064	48,3	95	0,27
3	0,04	0,0042	0,0172	48,3	100	0,30
4	0,06	0,0056	0,0332	48,3	105	0,32
5	0,08	0,0084	0,0362	48,1	125	0,43
6	0,10	0,0112	0,040	48,1	130	0,45
7	0,15	0,0140	0,053	47,1	195	0,82
8	0,20	0,0168	0,0[illegible]6	47,1	206	0,89
9	0,25	0,0210	0,082	47,0	212	0,91
10	0,30	0,028	0,086	45,7	266	1,22
11	0,40	0,032	0,160	45,5	283	1,32
12	0,50	0,036	0,166	45,6	251	1,12
13	0,80	0,056	0,254	47,3	167	0,67
14	1,00	0,067	0,248	47,5	170	0,68
15	2,00	0,126	0,310	48,0	125	0,43
16	5,00	0,319	0,520	45,8	255	1,16

Otrzymane liczby świadczą, że *świeży* hydrosiarczyn sodu czysty cukier invertuje dosyć silnie. Inwert wzrasta stale ze wzrostem dawki hydrosiarczynu.

Inwert ten stale wzrasta aż do dawki 0,4-gramowej, gdzie dochodzi do wysokości 1,32%, następnie zawartość procentowa się zmniejsza, aby przy dawce 5-gramowej wzrość do 1,16%. Ponieważ cała robota powyższa obejmowała tygodniowy okres czasu i hydrosiarczyn stosownie do przepisów utrzymywany był

w temperaturze zimnej, nie przekraczającej + 10° C., przeto na karb psucia się hydrosiarczynu tego zjawiska złożyć niepodobna. Mamy więc do czynienia ze specyficzną własnością hydrosiarczynu sodu, którego *siła inwersyjna tylko do pewnych granic jest proporcyonalna do ilości dodanego hydrosiarczynu.*

Obecność cukru przemienionego w danym cukrze przeszkadza do wyprowadzenia wniosku odnośnie siły inwersyjnej dla cukrów wolnych od invertu. Dlatego też uważaliśmy za rzecz ważną potwierdzić otrzymane dane na cukrze czystym wolnym od cukru przemienionego. W tym celu wykonaliśmy podobne doświadczenia z cukrem, który strącał z 10 *g* substancyi zaledwie 26 *mg* Cu, czyli że był wolny absolutnie od inwertu. Mineralnych substancyi w 100 *g* było 0,0003%. Z przyczyn jednakże od nas niezależnych doświadczenia wykonaliśmy z tymże samym hydrosiarczynem sodowym, lecz po upływie $^1/_2$ roku czasu. Hydrosiarczyn sodu był przechowywany w zakorkowanym szczelnie słoiku w temperaturze pokojowej, nie wyższej nad 18° C. Musiał więc on uledz pewnej destrukcyi, dlatego liczb identycznych nie spodziewaliśmy się otrzymać. Niemniej otrzymaliśmy dane charakterystyczne, które rzucają pewne światło na kwestyę traktowaną.

Sposób przeprowadzenia doświadczeń był identyczny, tylko oznaczenia SO_2 uskuteczniališmy metodą jodometryczną. Metoda była następująca: 25 *cm*³ $^1/_{10}$-norm. jodu wlewano do zlewki, poczem mianowano jod roztworem syropu wobec krochmalu jako wskaźnika. Z zużytych *cm*³ wyliczaliśmy ogólną ilość SO_2, mnożąc zużyte *cm*³ jodu $^1/_{10}$-norm. przez spółczynnik 0,0032. W odmianowanym roztworze mieliśmy utworzony kwas jodowodorowy i SO_3, powstałe przez utlenienie wolnego SO_2, co widoczne jest z reakcyi:

$$SO_2 + J_2 + H_2O = SO_3 + 2HJ.$$

Jeżeli więc odmianujemy $^1/_{10}$-norm. KOH wobec fenolftaleiny i miano wyrazimy w SO_2, t. j. pomnożymy przez spółczynnik 0,0032, wtedy otrzymamy ogólną ilość SO_2 + wolne SO_2. Z różnicy otrzymamy wolne SO_2.

Przykład. Na 100 *cm*³ syropu zużyto 104,4 *cm*³ prawie $^1/_{10}$-norm. jodu. Wobec fenolftaleiny po odmianowaniu jodem zużyto 106,8 *cm*³ $^1/_{10}$-norm. NaOH. 1 *cm*³ naszego prawie $^1/_{10}$-norm. jodu równał się 0,00296 *g* SO_2. Ogólna ilość SO_2 równać się będzie 104,4 × 0,00296 = 0,3091 *g*.

Wolne SO_2 + ogólne SO_2 równać się będzie 106,8 × 0,0032 = 0,34176 *g*.

Wolne SO_2 wypadnie 0,3417 — 0,3091 = 0,0326 *g*.

W ten sposób otrzymane wolne SO_2 dadzą możność porównania siły inwersyjnej hydrosiarczynu sodu z kwasem siarkawym. Otrzymane liczby widoczne są z tablicy II-ej.

Liczby otrzymane dają możność zrobienia następujących obserwacyi:

Obserwujemy i tu powolny wzrost cukru przemienionego, lecz do pewnych granic. Najwyższy wzrost obserwujemy przy dawce 1-gramowej, gdzie inwert dochodzi do 0,462%, poczem spada łagodnie, podwyższając się przy dawce 5-gramowej. I tu więc spotykamy się ze specyficzną własnością hydrosiarczynu sodu,

którego siła inwersyjna przybliżenie proporcyonalna jest do ilości użytego hydrosiarczynu sodu tylko do pewnych granic, poczem siła ta się zmniejsza. Następnie konstatować należy, że hydrosiarczyn sodu użyty po półrocznej przerwie posiada mniejszą siłę inwersyjną, gdy bowiem tu największy procent inwersyi wynosi 0,53%, w tablicy I-ej największy % wynosił 1,32. Jest to zjawisko całkiem naturalne, ponieważ w hydrosiarczynie sodu siłą inwersyjną jest wydzielający się SO_2.

Tablica II.

Nr. porządkowy	Gramów hydrosiarczynu	Kwasowość	Ogólne SO_2	Wolne SO_2	Związane SO_2	Polaryzacya	Ilość miedzi mg	Cukru przemienionego
1	nic	obojęt.	—	—	—	39,4	26,06	—
2	0,02	0,00112	0,0047	0,00038	0,0043	39,5	28,70	—
3	0,04	0,00224	0,01066	0,00087	0,00979	39,3	35,73	—
4	0,06	0,00336	0,0142	0,0011	0,0131	39,2	34,13	—
5	0,08	0,00448	0,01776	0,0019	0,01566	39,1	34,85	—
6	0,10	0,00672	0,0201	0,00036	0,01974	39,0	32,53	—
7	0,15	0,00896	0,0284	0,00036	0,0248	39,4	35,81	—
8	0,20	0,0134	0,0414	0,0021	0,0393	39,3	37,48	—
9	0,25	0,0156	0.0497	0,0027	0,047	39,3	40,28	—
10	0,30	0,0212	0,0663	0,0041	0,0622	39,3	52,59	0,06
11	0,40	0,0291	0,0841	0,0068	0,0772	39,3	55,5	0,071
12	0,50	0,0358	0,1089	0,0088	0,1011	39,15	53,54	0,064
13	0,80	0,0548	0,1705	0,0125	0,1579	39,0	61,78	0,097
14	1,00	0,0694	0,2072	0,0194	0,1878	38,3	132,09	0,462
15	1,5	0,1008	0,3031	0,0386	0,2644	38,7	91,74	0,25
16	2 0	0,1366	0,4215	0,0828	0,3386	38,5	106,4	0,328
17	5,0	0,3203	0,9353	0,0823	0,8530	37,7	145,3	0,53

Jeżeli teraz porównamy siłę inwersyjną hydrosiarczynu sodu z siłą kwasu siarkawego, to, oczywiście, kwas siarkawy inwertuje silniej. Nawet i kwas siarkawy w wolnym stanie istniejący w hydrosiarczynie sodu inwertuje słabiej, aniżeli SO_2 bez hydrosiarczynu. Półgodzinne gotowanie syropu cukrowego o gęstości 35° Bx'a, jak to wykazałem w pracy „O zdolności inwersyjnej kwasu siarkawego", zawierało [1]):

przy 0,004 % SO_2 . . . . . 0,05 % invertu
„ 0,0058 „ „ . . . . . 1,07 „ „
„ 0,0074 „ „ . . . . . 1,23 „ „
„ 0,0118 „ „ . . . . . 3,05 „ „
„ 0,0126 „ „ . . . . . 3,51 „ „
„ 0,0153 „ „ . . . . . 5,45 „ „
„ 0,0240 „ „ . . . . . 6,22 % „ i t. d.

Widzimy stąd, że jednakowe ilości SO_2 bez porównania mniej inwertują w obecności hydrosiarczynu sodu, aniżeli bez niego. Mamy więc tu potwierdzenie reguł Spohra, który wykazuje, że sole obojętne obniżają siłę inwersyjną słabych kwasów. Takiemi solami obojętnemi w danym wypadku będzie nierozło-

[1]) Gaz. Cukr. t. XXII, str. 413.

żony hydrosiarczyn sodu, następnie siarczyn sodu (Na_2SO_3) i ewentualnie utworzony Na_2SO_4. W myśl reguły Spohra, wyjaśnionej na początku tego artykułu, będzie on zmniejszał siłę inwersyjną kwasu siarkawego, występującego w wolnym stanie podczas redukcyi. Zmniejszona siła inwersyjna SO_2, znajdującego się w hydrosiarczynie sodowym w porównaniu do SO_2 wolnego nie jest jednakże tak mała, aby przy traktowaniu syropów rafinerskich nie obawiać się wzrostu cukru przemienionego. Cukier, przeznaczony do rafineryi, jakkolwiek wolny od invertu, nie jest jednolitym materyałem. Może on strącać miedzi 20 *mg*, może również strącać 49 *mg*. W obydwóch wypadkach cukru przemienionego nie zawiera, lecz pod wpływem najmniejszej dawki hydrosiarczynu, strącana miedź się zwiększy o $\pm$ 8 *mg*. I oto w pierwszym wypadku cukru przemienionego mieć nie będziemy, w drugim zaś cukier przemieniony wystąpi. Dlatego hydrosiarczyn w rafineryi należy zaliczyć do odczynników niebezpiecznych, jak to już kilkakrotnie konstatowano.

Przy dalszem rozpatrywaniu tablicy II-ej zauważyć się daje pewna niedokładność w polaryzacyach hydrosiarkowanego cukru. Nie widzimy tu zależności stałej polaryzacyi od cukru przemienionego. Polaryzacye po pewnych wahaniach trzymają się stale aż do dawki 0,4 *g*, następnie dopiero obniża się wyraźnie. Lecz polaryzacye nie dają się wyliczyć z otrzymanego cukru przemienionego. Np. pierwotna nasza polaryzacya wynosiła 39,4; przy utworzonym 0,4% cukru przemienionego polaryzacya winna wynosić 38,8, w rzeczywistości otrzymaliśmy 38,3, czyli o całe 0,5% mniej. Drugi wypadek: przy zawartości cukru przemienionego 0,25% polaryzacya winna wynosić 39,1, otrzymaliśmy 38,7, czyli o 0,4% mniej. Tak duże różnice nie mogły być powodowane omyłką polarymetryczną. Dlatego też próbowaliśmy doświadczalnie tę kwestyę nieco rozjaśnić.

Wpływ hydrosiarczynu sodu na polaryzacyę sacharozy. 100 cm^3 syropu cukrowego, zawierającego normalny ciężar wagowy (26 *g*) w kolbce na 200 cm^3, zadawano dawkami hydrosiarczynu sodu w wysokości 0,5 *g*, 1,0 *g*, 1,5 *g*, 2,00 *g*. Roztwór domarkowano do kreski, postawiono na 12 godzin i po upływie tego czasu spolaryzowano; polaryzacye wynosiły:

syrop bez hydrosiarczynu	49,95	syrop + 1 *g*	49,9	syrop + 2 *g*	49,1.
„ 0,5 *g*	50,0	„ + 1,5 *g*	49,85		

To małe doświadczenie wykazuje, że hydrosiarczyn na zimno nie powoduje żadnych optycznych zjawisk. Przy dawce 2-gramowej polaryzacya obniżyła się przez utworzenie invertu.

Wpływ hydrosiarczynu na polaryzacyę cukru przemienionego. 3-normalny ciężar rafinady w kolbce na 300 cm^3, zinwertowano sposobem Herzfelda, dodano kroplę fenolftaleiny i zobojętniono ługiem potasowym. Po ostudzeniu i domarkowaniu do kreski, wzięto po 50 cm^3 syropu do kolbek na 100 cm^3 i w ten sposób przygotowano 5 kolbek, zawierających każda po $^1/_2$-normalnym ciężarze zinwertowanego cukru. Następnie kolbki umieszczono na wrzącej kąpieli wodnej i zadano hydrosiarczynem sodu w ilościach 0,5 *g*, 1 *g*, 1,5 *g*, 2 *g*; jedna kolbka

była wolna od hydrosiarczynu. Po dwugodzinnem gotowaniu kolbki ostudzono, domarkowano do kreski i spolaryzowano. Wyniki następujące:

syrop bez hydrosiarczynu . . .	14,1	syrop + 1,5 *g* . . .	17,8
„ + 0,5 *g*	15,8	„ + 2,00 „ . . .	19,0
„ + 1,0 „	16,6		

Otrzymano liczby bardzo charakterystyczne. Pod wpływem hydrosiarczynu polaryzacya lewoskrętna zwiększa się znacznie. Przypuszczaćby należało naodwrót, mianowicie że pod wpływem gotowania lewuloza będzie się rozkładała i przez to dekstroza prawoskrętna będzie obniżać polaryzacyę lewoskrętną.

Tak nieoczekiwane dane zniewoliły nas do zbadania wpływu hydrosiarczynu sodu na dekstrozę i lewulozę, aby tą drogą stwierdzić, gdzie należy szukać przyczyny tego zjawiska.

Wpływ hydrosiarczynu sodu na dekstrozę. $1^1/_2$-normalny ciężar dekstrozy rozpuszczono w kolbce na 300 cm^3. Z kolbki wzięto po 50 cm^3 syropu, potraktowano takiemiż dawkami hydrosiarczynu sodu i grzano na kąpieli wodnej w ciągu 2-ch godzin. Następnie spolaryzowano i oznaczono w 3 cm^3 tego płynu ilość strąconej miedzi. Liczby otrzymano następujące:

	Polar.	Miedzi *mg*		Polar.	Miedzi *mg*
dekstroza bez hydr. sodu	20,2	337,6	dekstr. + 1,5 *g*	18,6	341,7
„ „	19,7	344,6	„ + 2,0 „	18,25	344,9
„ + 91,0	19,0	347,9			

Pod wpływem więc hydrosiarczynu sodu dekstroza obniża swoją polaryzacyę. Miedź, w miarę dawki hydrosiarczynu, się zwiększa, lecz nie absolutnie, do dawki jedynie 1,0-gramowej, następnie łagodnie się obniża.

Wpływ hydrosiarczynu na lewulozę. Analogiczne doświadczenie, lecz z kupną od Kahlbauma lewulozą dały następujące wyniki:

	Polar.	Cu *mg*
Lewuloza bez hydrosiarczynu sodu	33,5	308,3
„ + 0,5 *g* hydr. sodu	33,8	314,3
„ + 1,0 „ „	33,9	320,7
„ + 1,5 „ „	34,2	314,5
„ + 2,0 „ „	35,0	303,6

Z powyższych liczb widzimy, że polaryzacye lewulozy pod wpływem gotowania z hydrosiarczynem sodu zwiększają swoją polaryzacyę lewoskrętną, ilość zaś miedzi zwiększa się, lecz nie absolutnie i to również do dawki 1-gramowej, poczem obniża się.

Te zjawiska upoważniają do twierdzenia, że polaryzacya soków traktowanych hydrosiarczynem sodu może być niższa, aniżeli w istocie tam jest cukru i że obniżanie się polaryzacyi cukru przemienionego powodowane jest podwyższaniem polaryzacyi lewoskrętnej lewulozy i zmniejszeniem się polaryzacyi prawoskrętnej dekstrozy. Przyczyny tego faktu przy sposobności postaramy się bliżej wyjaśnić.

Jednocześnie liczby otrzymane przy strącanej miedzi z płynu Fehlinga objaśniają nieco przyczynę nieproporcyonalnego wzrostu cukru przemienionego do dawki hydrosiarczynu sodu.

II. Doświadczenie z sokami surowej fabrykacyi.

Wpływ hydrosiarczynu soku na cukier soku po III-ej saturacyi. Doświadczenia wykonano w podobny sposób, jak i przy syropie rafinadowym. 200 cm^3 soku po III-ej saturacyi zadawano dawkami hydrosiarczynu sodowego, ustawiano na wrzącej kąpieli wodnej i po ostudzeniu polaryzowano, oznaczano cukier przemieniony, alkaliczność i ogólną ilość SO_2 sposobem jodometrycznym. Wyniki widoczne są z poniższej tabelki:

Tablica III.

Nr.	Hydrosiarczynu na 200 cm^3 soku	Polar.	Ilość Cu	Cukru przem.	Alkalicz. CaO	SO_2 ogólne	SO_2 wolne	SO_2 związane
1	nic	15,9	4 *mg*	—	+ 0,0504	—	—	—
2	0,02	15,8	8,4	—	+ 0,0364	0,0189	nic	0,0189
3	0,10	15,8	6,6	—	+ 0,0280	0,0231	nic	0,0231
4	0,30	15,9	6,8	—	+ 0,0112	0,0282	nic	0,0282
5	0,40	15,9	7,5	—	+ 0,0056	0,066	nic	0,066
6	0,60	15,9	7,6	—	— 0,0168	0,0681	0,0192	0,0489
7	0,80	16,0	7,9	—	— 0,0308	0,1021	0,0352	0,0669
8	1,10	16,0	7,0	—	— 0,0392	0,1876	0,0448	0,1428
9	1,50	15,7	10,2	—	— 0,070	0,2648	0,080	0,1848
10	2,0	15,8	11,6	—	— 0,1008	0,3576	0,1152	0,2424
11	2,50	15,9	9,0	—	— 0,1316	0,4842	0,1504	0,3338
12	3,00	16,0	7,2	—	— 0,1596	0,5560	0,1824	0,3736
13	3,50	15,8	6,9	—	— 0,1848	0,6254	0,2112	0,4142
14	4,00	16,0	6,8	—	— 0,2268	0,7698	0,2592	0,5106
15	5,10	15,9	8,8	—	— 0,2744	0,9096	0,3136	0,5960
16	6,00	15,8	20,3	—	— 0,3164	1,0177	0,3616	0,6561

Otrzymane liczby wykazują, że nawet przy 6-gramowej dawce cukru przemienionego się nie utworzyło; czyli praktyczny wniosek, że nawet w dużych ilościach użyty hydrosiarczyn soku po III-ej saturacyi cukru nie inwertuje.

Z punktu widzenia teoretycznego i tu obserwujemy interesujący szczegół, mianowicie wzrost miedzi w miarę zwiększenia dawki hydrosiarczynu do pewnych granic, mianowicie, do dawki 2-gramowej, poczem znów opada, aby przy dawce 6-gramowej na 200 cm^3 soku wzróść do 20,3 *mg* Cu.

Wpływ hydrosiarczynu sodu na roztwór cukrzycy I-ej. Cukrzycę I-ą rozrzedzono do gęstości 32° Bx'a i postępowano w sposób analogiczny, jak wyżej:

Rezultaty widoczne są z poniższej tabelki i komentarzy nie wymagają:

Tablica VI.

Nr.	Ilość hydrosiarczynu	Polar.	Miedzi *mg*	Inwertu	Kwasowość CaO	Ogólne SO_2
1	0,02	31,45	16,5	—	0,0096	0,0107
2	0,04	31,4	20,7	—	0,0112	0,0119
3	0,06	31,3	22,4	—	0,0126	0,0121
4	0,08	31,3	23,5	—	0,0168	0,0127
5	0,10	31,3	23,8	—	0,0196	0,0151
6	0,15	31,3	21,6	—	0,0210	0,0153
7	0,3	31,15	23,01	—	0,0112	0,0286
8	0,6	30,8	24,6	—	0,0196	0,0431
9	0,9	30,9	18,6	—	0,028	0,0629
10	1,5	30,15	17,8	—	0,0532	0,0811
11	2,0	29,9	20,9	—	0,0616	0,1066
12	3	29,7	19,01	—	0,0840	0,1775

Zestawienie rezultatów:

a) Hydrosiarczyn sodu w stanie świeżym inwertuje silniej, niż przechowywany czas dłuższy.

b) Hydrosiarczyn inwertuje silnie cukier czysty rafinadowy, słabiej znacznie jednakże od kwasu siarkawego.

c) Wolny kwas siarkawy, znajdujący się w hydrosiarczynie sodu, lub też powstający z reakcyi, ma mniejszą siłę inwersyjną, aniżeli SO_2 wolny od hydrosiarczynu. Przyczynę tego prawdopodobnie można objaśnić doświadczeniami Spohra, który wykazał, że sole obojętne zmniejszają siłę inwersyjną kwasów słabych.

d) Hydrosiarczyn sodu zwiększa polaryzacyę lewoskrętną cukru przemienionego i lewulozy, zmniejsza polaryzacyę prawoskrętną dekstrozy.

e) Wzrost cukru przemienionego jest przybliżenie proporcyonalny do dawki hydrosiarczynu sodowego tylko do pewnych granic, poczem następuje obniżanie się, a następnie zwiększanie się.

f) Hydrosiarczyn sodu soków po III-ej saturacyi, cukrzyc nawet przy większych dawkach nie inwertuje wcale.

Nowa praska Keila „Ideal" do otrzymywania miazgi buraczanej.

PODALI

Dr. L. Nowakowski i J. Muszyński.

W ostatnich czasach daje się zauważyć dążność do skonstruowania praski do otrzymywania szlifowanej miazgi buraczanej, w której prawie wszystkie komórki byłyby rozerwane i do której można stosować wodną zimną dygestyę. Rzecznikiem tych dążności są Pellet, Sachs i inni. Wyrazem tych dążności jest praska „Sans Pareille", opisana w Gazecie Cukrowniczej t. XX, str. 465, która rzeczywiście daje miazgę wolną od wszelkich zarzutów. Praska ta przeszła próbę ogniową w doświadczeniach Elsdorfskich, jednakże spotkała się z zarzutami, powodowanymi przez częste wyłamywanie się zębów, umieszczonych w dole cylindra.

Zasada praski „Sans Pareille" została rozwinięta i ulepszona w prasce „Ideal" Keila, przysłanej do Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego dla wypróbowania i wyrażenia swojej opinii. Ponieważ wyniki, jakie otrzymaliśmy, mogą zainteresować ogół chemików-cukrowników, pozwalamy sobie kilka szczegółów podać do wiadomości ogólnej.

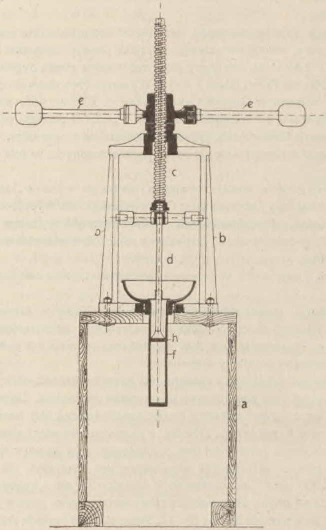
Załączony rysunek 1 daje widok w przecięciu podłużnem. Rysunek 2 daje widok stempla.

Jak widać z rysunku 1, praska składa się z następujących części: drewnianej podstawy *a*, ramy z lanego żelaza *b*, tłoka gwintowanego *c* ze stemplem *d*, dźwigni dwuramiennej *e*, obracającej tłok oraz mosiężnego cylindra *f* z kołnierzem, wpuszczonego wewnątrz podstawy drewnianej.

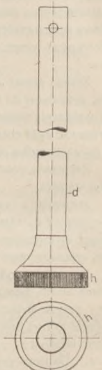
Drewniana podstawa *a*, jak widać z rysunku, ma kształt skrzynki, obitej na kantach blachą żelazną i jest przy pomocy śrub umocowana do podłogi. Do podstawy przytwierdzona jest mocnemi czterema śrubami rama żelazna (*b*); środkowa część górnej belki ramy *b* ma kształt cylindra z pionowym kanałem gwintowanym wewnątrz, przez gwint przechodzi tłok *c*, obracany przy pomocy rękojeści *e*. Do tłoka przy pomocy zatyczki (*g*) umocowany jest stempel *d*; jest on długości 33 *cm*, w dolnym końcu ma rozszerzenie średnicy 3,8 *cm* i wysokości 0,8 *cm*. Obwód rozszerzonej części jest zazębiony przez szereg wycięć pionowych. Do praski są dołączone dwa stemple Nr. 8 i Nr. 12. Stempel Nr. 8 posiada zęby *h* w odstępach 1,5 *mm* i daje miazgę grubszą, stempel Nr. 12 posiada zęby w odstępach 1 *mm* i daje miazgę drobniejszą. Stempel w miarę obracania się zanurza się w cylindrze mosiężnym głębokości 25 *cm*, zakończonym u góry lejkowatem rozszerzeniem i wpuszczonym przez otwór w podstawie praski w skrzynkę; bagnetowe zamknięcie zapobiega unoszeniu się cylindra przy powrotnym (ku górze) ruchu stempla.

Robota z praską odbywa się w sposób następujący:

Mosiężny cylinder napełniamy krajanką lub kawałkami buraka, przepuszczonego przez siekacz mięsny. Umocowujemy stempel Nr. 8 zapomocą zatyczki w środku poprzecznej ruchomej belki, kończącej w części dolnej śrubę praski, nie zapominając o założeniu na stempel talerzyka mosiężnego, zapobiegającego wypryskiwaniu soku z miazgi. Puszczamy w ruch praskę, przytłaczamy stempel



Rys. 1.



Rys. 2.

Nr. 8 do dna cylindra (*f*) przez badany materyał. Następuje wtedy zetknięcie się noży stempla z materyałem buraczanym, który szybko się rozdrabnia, przechodząc przez drobne wolne miejsca między zebami stempla i wewnętrzną ścianką cylindra do górnej jego części. Ruchem odwrotnym wyciągamy z cylindra stempel wraz z miazgą; raz przerobiony materyał wprowadzamy zapomocą dodanej

do praski pałeczki drewnianej z powrotem do cylindra i przerabiamy materyał jeszcze raz, ale przy użyciu stempla Nr. 12.

Ten sposób, wprawdzie trochę subjekcyonalny, daje miazgę rzeczywiście drobną. Robotę wyżej opisaną uprościliśmy w ten sposób, że stempel Nr. 8 uznaliśmy za zbyteczny i rozdrobniony z grubsza burak na siekaczu mięsnym przepuszczaliśmy odrazu przez zęby stempla Nr. 12. Otrzymaliśmy tą drogą takąż samą miazgę, zużywając mniej czasu.

Z praską pracowaliśmy przeszło pół roku, wykonawszy na niej przeszło sto oznaczeń. Sprawność jej była bez zarzutu, zęby utrzymały się w całości. Na korzyść jej świadczą jeszcze następujące oznaczenia: Otrzymaliśmy do analizy 18 prób buraków wyschniętych, zwiędniętych. Praska spełniła swoje zadanie. Otrzymaliśmy drobną, jednolitą miazgę, jakkolwiek przy przerobie takiego suchego materyału oczekiwaliśmy wypadku z zębami w stemplu. Zaznaczyć jednakże należy, że przy rozdrabnianiu tych buraków należało używać dużo siły, a zęby stempla przy zanurzaniu złowrogo trzeszczały. Do rozdrabniania suchych buraków praska ta, zdaje się, byłaby mniej odpowiednia z tych względów.

Podczas analizowania buraków wykonywaliśmy z otrzymanych miazg porównawcze oznaczenia cukru w buraku czterema sposobami: zimną dygestyą według Lewenberga i Wójcickiego, zimną dygestyą Pelleta, gorącą dygestyą wodną i alkoholową ekstrakcyą. Oprócz tego oznaczaliśmy skład soku, następnie procent soku, obliczony z polaryzacyi wyciśniętego soku i wyniku ekstrakcyi alkoholowej, wreszcie oznaczaliśmy procent soku bezpośrednio z zawartości miąższu (miazga — miąższ = sok).

Wykonane oznaczenia rozbiliśmy na trzy serye: I i III pochodzi z buraków świeżych normalnych, II z 18-tu buraków suchych, zwiędniętych.

Poniżej podajemy otrzymane rezultaty przeciętne:

	Serya	I	II	III
% miąższu		5,758	7,168	5,852
% cukru w burakach	Sposób Lewenberga i Wójcickiego	18,7	26,1	16,8
	Dygestya zimna Pelleta	18,9	26,0	17,2
	„ wodna gorąca	19,4	26,4	17,2
	Ekstrakcya alkoholowa	18,9	25,8	17,8
Skład soku	Bx.	23,2	32,2	22,2
	Cuk.	21,2	28,7	18,7
	Czystość	91,3	89,1	84,2
% soku z ekstrakcyi alkoholowej		89,1	89,9	92,0
Różnica—% soku wyliczonego i otrzymanego		5,14	2,93	2,15

Z otrzymanych liczb widzimy, że ekstrakcya alkoholowa daje te same liczby, jak dygestya wodna na zimno. Znajdujemy tu potwierdzenie zdania Pelleta, który dowodzi we wszystkich ostatnich wystąpieniach w tej materyi, że dygestya zimna wodna, wykonana ściśle według jego przepisów, daje rezultaty zgodne z wynikami ekstrakcyi alkoholowej. Nie wyrażamy opinii definitywnej w tym

względzie, gdyż do tego uważamy za konieczną potrzebę większego materyału porównawczego; jednakże liczby otrzymane potwierdzają spostrzeżenie Pellet'a.

Mając wielokrotnie do czynienia z praską „Ideal", nie możemy nie przyznać jej wysokich zalet w prostocie manipulowania, trwałości, wreszcie otrzymywania jednorazowo większej ilości miazgi.

Analizy węgla kamiennego i torfu.

PODAŁ

Dr L. Nowakowski.

W Nr. 38 Gazety Cukrowniczej p. dr. H. Liciński podał 59 analiz węgla kamiennego, pochodzącego z 11-tu kopalń dąbrowieckich. Jak ważnemi są te oznaczenia zwłaszcza w teraźniejszej sytuacyi węglowej, tłumaczyć tego nie potrzeba, gdyż nie tylko cukrownie, ale wogóle i wszystkie zakłady przemysłowe odczuwają dotkliwie drożyznę węgla. Mimo to niewielu zdaje sobie sprawę, że za jednakową cenę można posiąść lepszy materyał palny, wyrażający się w większych ilościach ciepłostek. Niewielu odczuwa potrzebę analizowania materyałów opałowych, która jest w stanie dać faktyczną odpowiedź odnośnie użyteczności danego węgla.

Praca d-ra Licińskiego daje możność ocenienia materyałów opałowych, pochodzących z poszczególnych kopalń. Pragnąc uzupełnić dane d-ra Licińskiego, uważamy za rzecz użyteczną podać te liczby, jakie otrzymywaliśmy przy wykonywaniu analiz węgla na zlecenie cukrowni i osób postronnych w ciągu ostatnich 5-iu lat. Niestety, nie ze wszystkich dokonywanych u nas oznaczeń węgli i torfu mogliśmy zrobić użytek, w wielu bowiem wypadkach analizowaliśmy węgle, których pochodzenia nie znaliśmy, lub też pochodzenie jego było niepewne. Zdarzało się też niekiedy, że liczby otrzymane z analizy węgla dla niektórych kopalń były zanizkie lub zawysokie, co powodowane było przez nieumiejętnie wziętą próbkę. Mając obfite doświadczenie pod tym względem, odrazu oryentowaliśmy się w możliwości otrzymanych liczb, w razie przeciwnym żądano powtórnej próbki.

Oznaczenia dokonywane były następujące:

Wodę hygroskopijną oznaczaliśmy przez 1-godzinne suszenie w suszarce porcelanowej w temperaturze 105—110° C. Słuszność tej metody była dowiedziona pracą J. Rutkiewicza, wykonaną w Centralnem Laboratoryum Cukrowniczem, ogłoszoną w Gaz. Cukr. t. XXVI, str. 385.

Popioły oznaczano, jak zwykle, przez spalenie 3 *g* sproszkowanego węgla w miseczce platynowej na palniku Teklu.

Siarkę oznaczano metodą Eschke.

Oznaczenia wartości opałowej dokonywano sposobem kalorymetrycznym przy użyciu bomby Kröckera. Dla ścisłości nadmienić należy, że podana w ostatniej kolumnie pozycya: „użyteczna wartość opałowa węgla w ciepłostkach“ oznacza ilość ciepłostek, jakie wydziela 1 *g* węgla, po uczynionej poprawce na wodę. Jak wiadomo, dla zamienienia 1 *g* wody, ogrzanej do 100° C., w parę tracimy 600 ciepłostek. Ponieważ węgiel, spalany pod kotłem, zawiera wodę hygroskopijną i wodę, która utworzyła się z wodoru, znajdującego się w węglu, dla zamienienia więc wody tej w parę tracimy energię cieplną, której kocioł nie zużytkowuje. Dlatego od otrzymanej z oznaczenia wartości opałowej, którą nazywamy absolutną, odejmujemy ciepłostki zużyte na zamianę wody.

Uwzględnialiśmy w węglu wodę hygroskopijną, otrzymaną z oznaczenia, następnie wodę z wodoru, przyjmując stale dla węglów dąbrowieckich 4% i wodę, którą wprowadzaliśmy z tlenem do bomby, której kilkakrotne oznaczenie wykazało 0,027 *g*.

Spalenie uskuteczniali̇śmy przy pomocy prądu elektrycznego z akumulatora w tlenie, nabijanym do bomby przy ciśnieniu 10 atmosfer.

Analizy widoczne są z tablicy A.

Zestawiając otrzymane liczby, wypadłyby następujące wartości dla poszczególnych kopalni i gatunków węgla:

Saturn gruby . .	6889	ciepł.,	pospółka 6689,1	ciepł.,	miał 6101,3	ciepł.
Czeladź	—		„ 6432,6	„	„ 6191,3	„
Kazimierz . . .	6692,1	„	„ 6321,3	„	„ 5939,0	„
Poręba (nowa kopalnia)	6890,1	„	„ 6225,7	„	„ 5778,5	„
Rudolf	6754,2	„	—		„ 5979,3	„
Milowice	6893,4	„	—		—	
Renard	6629,7	„	—		—	
Grodziec	6550,5	„	„ 6349,2	„	„ 5926,9	„
Niemce	6332,4	„	—		—	
Hr. Plater w Bliżynie	6153,7	„	—		—	
Nierada	—		—		„ 5499,5	„

Zastrzedz się jednakże należy, że otrzymane liczby nie charakteryzują ostatecznie powyższych kopalń. W obecnym czasie wzmożonego popytu na węgiel kopalnie rozszerzają swe tereny, budują i pogłębiają szyby i tam spotykają się z nowymi gatunkami węgla, znacznie odbiegającymi od otrzymywanego dotychczas. Przykładem tego jest kopalnia „Poręba“, której nowe gatunki są węglem wyborowym na równi z Saturnem.

Czytelnik również wyprowadzi należne wnioski z liczby wartości opałowej węgla, który był robiony w Laboratoryum jeden raz, jak to widać przy „Renardzie“, „Milowicach“ i innych, i z liczb dla tejże wartości węgla, która pochodzi, jako przeciętna, z kilku oznaczeń.

Tablica A. **Węgiel kamienny.**

№ kolejny próbki	KOPALNIA	Gatunek węgla	Data analizy węgla	Wilgoci %	Wilgoci maximum i minimum	% popiołu w wilgotnym	% popiołu w suchym	% popiołu maximum i minimum	Użyteczna wartość opałowa w ciepłostkach w wilgotnym	w suchym	maximum i minimum	Siarki
1	I. Saturn	Gruby	25/VIII 1906	9,38	maximum 11,59 minimum 8,79 średnia 9,86	4,91	5,41	maximum 6,55 minimum 5,41 średnia 6,20	6289,1	6996,18	maximum 6996,18 minimum 6781,9 średnia 6871,1	—
2	"	"	5/VI 1907	9,58		5,75	6,36		6175,0	6886,5		—
3	"	"	25/X 1905	8,79		5,91	6,48		6167,9	6819,9		—
4	"	"	22/V 1906	11,59		5,79	6,55		5934,4	6781,9		—
5	"	Kostka	30/XII 1904	9,02	maximum 11,75 minimum 9,02 średnia 10,10%	7,07	7,77	maximum 10,79 minimum 7,77 średnia 9,39	6267,8	6943,3	maximum 6943,3 minimum 6530,5 średnia 6689,1	—
6	"	"	10/IV 1905	9,50		9,77	10,79		6018,1	6711,2		—
7	"	"	27/VIII 1906	10,15		8,47	9,42		5813,0	6530,5		—
8	"	"	3/XI 1904	11,75		8,47	9,59		5739,4	6574,1		—
9	"	Pospółka	19/XI 1904	7,86	—	16,86	18,41	—	5578,3	6101,3	—	—
10	II. Czeladź	Pospółka	5/V 1904	8,03	—	9,84	10,77	—	5871,3	6432,6	—	—
11	"	Miał	9/X 1905	14,26	—	11,10	13,26	—	5225,4	6191,3	—	—
12	III. Kazimierz	Gruby	18/IV 1905	14,59	—	8,37	9,79	—	5886,9	6643,7	—	—
13	"	Pospółka	19/V 1906	15,15	maximum 15,15 minimum 10,38 średnia 12,57	11,31	12,75	maximum 13,30 minimum 11,27 średnia 12,47	5290,8	6342,6	maximum 6394,0 minimum 6227,5 średnia 6321,3	—
14	"	Pospółka	9/V 1906	12,20		11,7	13,30		5403,5	6227,5		—
15	"	Pospółka	16/X 1905	10,38		10,13	11,27		5674,6	6394,0		—
16	"	Miał	11/XI 1906	11,27	—	14,56	16,41	—	5208,7	5939,0	—	—
17	IV. Grodziec	Gruby	7/VII 1905	12,67	—	7,89	8,76	—	5644,5	6550,5	—	—
18	"	Pospółka	20/XII 1907	7,50	—	11,24	12,54	—	5831,4	6349,2	—	—
19	"	Miał	19/X 1906	15,47	średnia 14,65	13,25	15,12	średnia 15,95	5013,2	6040,5	średnia 5926,9	—
20	"	"	27/VIII 1906	13,84		14,46	16,78		4934,2	5813,4		—

№ kolejny próbki	KOPALNIA	Gatunek węgla	Data analizy węgla	Wilgoci %	Wilgoci maximum i minimum	% popiołu w wilgotnym	% popiołu w suchym	% popiołu maximum i minimum	Użyteczna wartość opałowa w ciepłostkach w wilgotnym	w suchym	maximum i minimum	Siarki
21	V. Poręba	Gruby	18/XII 1907	3,66	—	5,12	5,31	—	6616,8	6890,1	—	—
22	"	Pospółka	11/XII 1907	1,64	—	11,92	12,12	—	6140,0	6225,7	—	—
23	"	Miał	28/V 1904	18,36	maximum 21,45 minimum 1,12 średnia 13,64	12,72	15,59	maximum 16,63 minimum 8,31 średnia 13,5	4660,9	5824,1	maximum 5824,1 minimum 5733,0 średnia 5791,4	—
24	"	Miał	11/XII 1907	1,12		8,22	8,31		5745,4	5817,2		—
25	"	"	28/V 1904	21,45		13,03	16,63		4397,4	5733,0		—
26	VI. Rudolf	Gruby	21/VI 1906	10,89	—	6,72	7,54	—	5960,5	6754,2	—	—
27	"	Miał	30/V 1906	8,99	średnia 9,95%	15,58	17,12	średnia 17,13	5404,9	5992,6	średnia 5979,3	—
28	"	"	26/IX 1905	10,92		15,27	17,14		5256,5	5966,0		—
29	VII. Milowice	Gruby	12/XII 1905	9,61	—	6,91	7,64	—	6183,5	6893,4	—	—
30	VIII. Renard	"	18/V 1904	11,09	—	7,46	8,49	—	5834,0	6629,7	—	—
31	IX. Niemce	"	21/V 1904	12,45	—	11,12	12,73	—	5477,1	6332,4	—	—
32	X. Nierada	—	21/V 1904	20,16	—	13,82	17,36	—	4288,7	5499,5	—	—
33	XI. Bliżyn, własność hr. Platera	Gruby	21/VI 1906	3,90	—	18,29	19,03	—	5891,2	6153,7	—	—
34	XII. Śląski	Königsgrube	6/VI 1907	4,60	—	3,53	3,70	—	7053,0	7420,6	—	0,566
35	"	Matylda	23/X 1907	5,07	—	5,32	5,60	—	6776,8	7169,1	—	—
36	"	Holnitzgrube	2/IV 1907	5,41	—	9,26	9,79	—	6338,0	6785,8	—	1,501
37	"	—	21/V 1904	10,56	—	11,53	13,05	—	5456,9	6166,1	—	—
38	XIII. Angielski	Gruby	11/XI 1906	9,58	—	7,19	7,95	—	6207,4	6922,6	—	—
39	"	"	10/VIII 1907	6,10	—	7,63	8,12	—	6634,7	7065,7	—	3,26
40	XIV. Antracyt	Doniecki	31/VI 1904	0,15	—	—	2,48	—	7434,3	7695,08	—	—
41	XIV. Doniecki	Irmino	17/VIII 1907	1,62	—	7,48	7,60	—	7229,4	7358,1	—	3,14
42	"	Briański	17/VIII 1907	0,87	—	9,07	9,15	—	7342,6	7412,2	—	—
43	"	Anieńska pospółka	27/XII 1907	0,28	—	11,00	11,03	—	7299,6	7321,7	—	—
44	"	Anieńska pospółka	27/XII 1907	0,41	—	10,40	10,45	—	7202,5	7234,6	—	—

Tablica B. T o r f y.

№ kolejny próbki	Nadesłał	Pochodzenie torfu (gubernia, powiat, majątek)	Data analizowania torfu	% wilgoci	% popiołu w torfie wilgotnym	% popiołu w torfie suchym	Użyteczna wartość opałowa w ciepłostkach w torfie wilgotnym	Użyteczna wartość opałowa w ciepłostkach w torfie suchym
1	W-na Minkowa	gub. Grodzieńska pow. Kobryński m. Drogiczyn II	6/VI 1907	6,31	3,23	3,45	4428,0	4726,0
2	W-ny Kagan	gub. Płocka pow. Strzegowo Huta Emilia	4 VI 1905	15,51	3,63	4,30	4815,7	5793,6
3	W-ny Szelechow	gub. Moskiewska m. Łapino	25/IV 1906	15,58	4,49	5,30	4679,5	5623,0
4	"	gub. Moskiewska m. Kraśnino	"	12,95	5,66	6,50	4819,9	5614,0
5	X	gub. Płocka pow. Rypin	5/III 1905	21,54	5,40	6,88	2780,3	3657,8
6	W-y Chludziński	st. Sirotino Laskowicze	7/V 1905	12,13	6,97	7,93	4377,9	5029,29
7	X	gub. Płocka pow. Rypin	5 III 1905	24,53	5,72	7,94	3168,4	4345,3
8	W-ny Sicheń z Zaleniewic	gub. Grodzieńska pow. Rożany	7/X 1905	19,08	6,97	8,62	3754,7	4782,9
9	"	"	"	10,26	8,38	9,34	4217,4	4759,1
10	W-y S. Kulczycki	Lutopolany	22/X 1905	15,48	7,93	9,41	3996,0	4839,1
11	X	gub. Płocka p. Nieszawski	14/XI 1907	18,90	8,11	10,00	3601,2	4510,5
12	W-ny Kulczyński	gub. Podolska pow. Korelelówka m. Kalinówka	23/X 1907	21,91	8,00	10,25	3606,5	4786,2
13	X	gub. Płocka pow. Rypin m. Ugoszcz	30/III 1905	17,96	9,05	11,03	3548,4	4433,0
14	W-y Cholewiński	gub. Warszawska m. Babice	2/III 1907	8,67	19,05	20,86	3845,7	4226,9
15	"	"	"	8,03	10,97	11,93	4514,7	4957,1

№ kolejny próbki	Nadesłał	Pochodzenie torfu (gubernia, powiat, majątek)	Data analizowania torfu	% wilgoci	% popiołu		Użyteczna wartość opałowa w ciepłostkach	
					w torfie wilgotnym	w torfie suchym	w torfie wilgotnym	w torfie suchym
16	X	Radzyń	15/VII 1905	16,25	9,69	11,57	3626,9	4330,5
17	"	"	"	15,75	20,52	24,35	2990,8	3544,9
18	X	gub. Płocka pow. Rypin m. Boszymin	30/III 1905	11,55	11,59	13,03	3671,2	4219,9
19	W-ny Siche z Zaleniewic	gub. Grodzieńska pow. Rożany	7/X 1905	14,69	11,02	12,91	3733,7	4475,3
20	X	gub. Płocka pow. Rypin m. Czarownica	30/III 1905	33,19	10,15	15,17	2567,6	4042,3
21	X	gub. Płocka pow. Rypin	20/V 1905	18,65	13,74	16,88	3524,8	4468,1
22	JW. Hr. Komorowski	m. Siedliska	28/VI 1906	12,61	15,49	17,72	3420,9	3990,0
23	Horodyszcze Pustowarowskie	gub. Kijowska pow. Biała Cerkiew	25/XI 1905	22,43	20,91	26,95	2678,9	3625,7
24	Izabelin	gub. Płocka pow. Strzegowo	6/III 1907	15,82	24,15	28,69	2866,9	3502,0
25	X	gub. Lubelska pow. Kraśnik	18/V 1905	24,14	30,93	40,78	2031,9	2882,4
26	W-ny Szelechow	gub. Moskiewska m. Łapino	25/IV 1906	14,00	26,74	31,09	2999,0	3571,0
27	"	gub. Moskiewska m. Kraśnino	"	11,51	45,10	51,0	1877,9	2199,9
28	X	gub. Lubelska pow. Dołhobyczów kopalnia 8 łokci głębok.	30/IV 1907	11,88	31,38	35,61	2644,9	3072,7
29	"	kopalnia 4 łok. głębok.	"	13,14	25,90	29,82	2752,0	3247,1
30	"	kopalnia 8 łokci głębok.	"	16,11	14,41	17,18	3503,0	4272,3
31	"	kopalnia 4 łok. głębok.	"	13,71	20,87	24,19	2929,2	3476,9

Torf.

Tablica B przedstawia wyniki analiz torfu, pochodzących z różnych okolic naszego kraju, a nawet i Cesarstwa.

Oznaczenia torfu dokonywano analogicznie, jak i węgla, z tą tylko różnicą, że wodę hygroskopijną oznaczano przez 5-godzinne suszenie w suszarce porcelanowej w temperaturze 105° C.

Oprócz tego różnica polegała na tem, że wodoru przyjmowano w torfie 5%, nie zaś, jak w węglu, 4%.

Rezultaty widoczne są z tablicy B.

Uważnego czytelnika uderzy odrazu fakt, jak niemiarodajne jest ocenianie wartości torfu z zawartości popiołu. Przy 3% popiołu wartość opałowa wynosi 4700, przy 9%—4800 ciepł.

Te obserwacye oraz specyalne konjunktury handlowe węgla siłą rzeczy zmuszają do racyonalnego jego użytku. I tu spotykamy się z zasadniczą potrzebą wiadomości, jaki materyał nabywamy. Na to pytanie daje jedynie odpowiedź analiza kalorymetryczna węgla, która, jak to już wielokrotnie stwierdzano, daje możność dużych oszczędności w materyale opałowym.

Analiza więc węgla jest rzeczą niezbędną.

DZIAŁ ANALITYCZNY.

W roku sprawozdawczym wykonano analiz 197, dokonawszy w nich 923 oznaczeń.

Dzielimy je na następujące pozycye:

Analiz cukrowniczych wykonano		43,	oznaczeń	160
„ węgla	„	34	„	166
„ torfu	„	11	„	56
„ smarów	„	37	„	198
„ wody	„	12	„	104
„ nawozów sztucz.	„	9	„	35
„ spożywczych	„	2	„	7
„ glinek	„	4	„	32
„ minii i bieli ołow.	„	10	„	28
„ rud żelaznych	„	12	„	35
„ osadów kotłowych	„	4	„	47
„ różnych	„	9	„	31
Sprawdzono		10	przyrządów fizyczno-	
cukrowniczych, dokonawszy			oznaczeń	24
		197	oznaczeń	923

Analizy cukrownicze. Statystyka analiz cukrowniczych przedstawia się w następujący sposób:

Melasów analizowano	16,	wykonawszy	oznaczeń	43
Buraków	„ 25	„	„	89
Soków	„ 2	„	„	28
	„ 43	„	„	160

Z usług Laboratoryum Cukrowniczego w tym dziale korzystały cukrownie: Dobrzelin, Zarożany, Łyszkowice, Uładówka, St. Doświadcz. Jeżówka, firmy: D. Kraushaar, Ehrlich, Haberman, Morensztein, Borman i Lubiński w Warszawie; pp. Brzozowski w Warszawie i Grzebski.

Analizy materyałów opałowych dotyczą wartości opałowej węgla i torfu Rok sprawozdawczy, jako wybitnie głodny pod względem węglowym, zaznaczył się u nas większą potrzebą analiz węgla i torfu, która wyraziła się w liczbie 45. W materyałach opałowych oznaczano wodę, popiół, siarkę i wartość opałową sposobem kałorymetrycznym. Analizy węgla podane są na str. 40.

Z usług Laboratoryum w tym dziale korzystały: Wydział kotłów i motorów w Warszawie, cukrownie: „Izabelin“, „Milejów“, „Potużyn“, „Borowiczki“, „Brześć Kujawski“, „Dobre“. P. Cholewiński, inż. Hilczyński w Warszawie. W-na Minkowa w Drogiczynie, Dr. St. Serkowski w Warszawie, Fabryka „Poręba“ w Zawierciu.

Analizy smarów. Zapoczątkowane przez nas w roku 1904 analizy smarów zyskują coraz więcej zwolenników. Jakkolwiek w większości wypadków analizy smarów świadczyły o ich dobroci, to jednakże w kilku wypadkach otrzymano liczby, rzucające podejrzenie co do jakości smarów, co też potwierdzone było obserwacyami z praktyki. Analizy smarów zestawiono w tablicach na str. 51.

№ 9 i № 22. W roku sprawozdawczym dwie cukrownie miały smar, przeznaczony do cylindrów, który odznaczał się nizkim punktem zapłonienia i wykazywał dużą różnicę między punktem zapłonienia a punktem zapalności. Punkty zapłonienia 214° C. i 212°, punkty zapalności 284° i 282°. Czyli różnica wynosiła w pierwszym i drugim wypadku 70° C. W obydwóch cukrowniach obserwowano niepożądane objawy, a mianowicie: smar w cylindrze przypalał się i cząsteczki przypalonego smaru razem z parą przechodziły do wody kondensacyjnej, a z nią do kotła. Osad taki zanalizowano, zawierał on 39,13% nierozłożonego smaru, 25,15% substancyi mineralnych, i 35,72% innych organicznych substancyi. Przyczynę tego niepożądanego objawu upatrywaliśmy w zbyt nizkim punkcie zapłonienia i za dużej różnicy w punktach zapłonienia i zapalności, co świadczy, że smar był mieszany.

№ 29. Analizowano po raz pierwszy oliwę Westona, która, jak się okazało z analizy, składała się z 25% oleju rzepakowego i 75% oleju mineralnego. Ponieważ cukrownia płaciła za oliwę 7 rb. za pud, padła więc ofiarą niesumiennego handlu.

№ 26. Analizowano waselinę, która zawierała 1,08% mydła, które waselinie nadawało taką plastyczność, że przeszkadzała stosować do smarowania części maszyn.

Analizowano olej № 11 o bardzo wysokim punkcie zapłonienia, lecz zgotowany tak wysoko, że smar miał postać nadzwyczaj ciężko-płynnej masy, z tych przyczyn do smarowania cylindrów był nieużyteczny. Zawierał on 0,4% popiołu.

Z analiz smarów korzystały cukrownie: „Młodzieszyn“, „Poturzyn“, „Brześć Kujawski“, „Michałów“, „Ostrowite“, „Borowiczki“, oraz firmy: Poliszewski, W. Wroński.

Analizy osadów kotłowych (kamieni kotłowych).

	Analiza wody, podana w kolumnie V: Osad w rurze przewodowej do kotłów	Osad w kotle o ciśnieniu 7 atmosfer	Osad w kotle o ciśnieniu 4 atmosfer	Analiza wody w kolumnie I: Osad w kotle z wody Rubr. I.
Wody hygroskopijnej	22,08	2,06	1,48%	0,76
Tłuszczów (surowych)	3,36	0,69	0,98	—
Strata po wyprażeniu	58,01	44,12	42,10	42,08
Substancyi organicz	20,56	6,97	2,59	2,34
SiO_2 (bezwodnika kwasu krzemowego)	7,06	3,80	4,79	3,07
CO_2 (kwasu węglowego)	12,01	34,40	37,05	36,78
SO_3 (kwasu siarczanego)	0,68	1,02	0,32	0,63
Cl (chloru)	0,42	0,26	0,07	0,94
$Fe_2O_3+Al_2O_3$ (Tlenku żelazow. i glinow.)	3,94	0,94	4,20	0,89
CaO (tlenku wapnia)	13,78	42,72	29,32	49,6
MgO (tlenku wapnia)	15,98	6,67	17,00	4,84
P_2O_5 i alkalia	0,15	0,47	2,20	0,15

Analizy różne. Analizowano: Albuminozę Henneberga (kazein), która wykazała wartość cieplną 4029,9 ciepł.

Terrozę Wolnego (kawa bez kofeiny), która wykazała 4339,5 ciepł.

3 gatunki glinki do wyrobu cegieł i dachówek:

	I	II	III
Wody hygroskopijnej	4,37	3,05	4,72
Strata w ogniu	10,41	10,27	12,11
Krzemionki (SiO_2)	71,42	69,61	69,02
Tlenku żelazowego i glinowego ($Fe_2O_3+Al_2O_3$)	14,86	15,49	10,44
Tlenku wapnia (Cao)	3,02	6,27	10,12
„ magnezu (MgO)	3,05	8,16	2,69
„ potasu (K_2O)	0,27	0,30	0,33
„ sodu (Na_2O)	0,73	0,86	1,50
Kwasu siarczanego (SO_3)	0,472	1,008	1,34

Analizowane gliny uznano jako zdatne do przeznaczonego celu.

Wywar gorzelny z melasu. W roku sprawozdawczym analizowano wywar gorzelny z melasu w celu stwierdzenia jego większości, jako nawóz. Analiza jego jest następująca:

Ciężar właściwy	1,0281
Polaryzacya	nic

W jednym litrze wywaru filtrowanego znaleziono:

Azotu ogólnego podług Kjeldala	3,066 *g*
„ amoniakalnego	0,187
„ z kwasu azotowego	0,289
Kwasowość	36 cm^3 $^1/_1$ KoH
Pozostałość po odparowaniu	66,61%
„ po wyprażeniu	21,12%

Krzemionki (SiO_2)	0,049%
Tlenku glinowego i żelazowego ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) .	0,034%
Tlenku wapnia (CaO)	2,45%
„ magnezu (MgO)	niema
„ potasu (K_2O)	7,892
„ sodu (Na_2O)	1,356
Bezwodnika kwasu fosforowego (P_2O_5).	1,576
Pięciotlenku azotu (N_2O_5)	2,29

Wywar uznano jako nawóz azotowo-fosforowo-potasowy.

Otręby jęczmienne zwyczajne i maszynowe. Zażądano od nas analizy otręb zwyczajnych i tychże maszynowych. Analiza wykazała następuje różnice:

	Otręby zwyczajne.	Otręby maszynowe.
Tłuszczu.	3,34%	1,71%
Białka podług Stutzera	12,78%	10,97%

Powyższe analizy wykonywano na żądanie dla cukrowni i firm z cukrowniami związanych oraz dla osób postronnych.

W roku sprawozdawczym robiliśmy analizy na zlecenia 24 cukrowni, 13 firm związanych z cukrowniami oraz dla 27 osób postronnych.

Analizy wody są widoczne z poniższej tablicy:

	I Woda ze studni artezyjskiej do celów techn.	II Woda do picia	III Woda do picia	IV Woda do picia	V Woda do celów techn.	VI Woda ze studni artezyjskiej do picia i do celów techn.	VII Woda ze studni artezyjskiej do picia	VIII Woda do celów technicznych z rzeki
Mętów	—	0,0122	0,0152	0,003	nic	nic	nic	—
Mętów mineralnych	—	0,0045	0,0086	—	„	„	„	—
Pozostałość po odparowaniu	0,2308	0,629	1,386	0,3878	0,4537	0,4648	—	0,9672
Części mineralnych	0,2052	0,486	1,041	0,3366	0,3280	0,2948	—	0,5468
Ciał organicznych	0,047	0,0074	—	—	0,0287	0,024	0,0053	—
Kwasu azotowego	—	0,0224	znaleziono	niema	—	0,0002	niema	—
Kwasu azotawego	—	niema	znaleziono	niema	—	niema	niema	—
Amoniaku	—	niema	ślady	ślady	—	niema	niema	—
Siarkowodoru	—	niema	niema	niema	—	—	—	—
CO_2 (Bezwodnika kwasu węglowego)	0,0620	—	—	—	0,0730	—	—	0,4204
SiO_2 (Krzemionki)	0,0126	—	—	—	—	—	—	0,0370
CaO (Tlenku wapnia)	0,0852	—	—	—	0,0940	—	—	0,257
MgO („ magnezu)	0,0149	—	—	—	0,0539	—	—	0,0510
SO_3 (Kwasu siarczanego	0,0245	—	—	0,0101	0,0295	0,0213	—	0,0485
Cl (Chloru)	0,0017	0,0672	0,2974	0,0291	0,0636	0,088	0,023	0,0407
P_2O_5 Bezwodnika kwasu fosforowego)	—	—	—	—	niema	niema	—	niema
Twardość ogólna	9,0°	19,4	30°	7°	14,5	12,3	13,4	—
Twardość przemijająca	5,7	—	—	—	10,1	7,9	11,1	—
Twardość stała	3,3°	—	—	—	4,4	4,4	2,3	—
Fe_2O_3 (Tlenku żelazowego)	nie znaleziono	—	—	niema	ślady	0,002	—	0,0055

Z analizowanych wód okazało się, że najlepsza woda do picia była VI, następnie IV, wody zaś III, II uznano za niezdatne.

Z usług Laboratoryum w tym dziale korzystały cukrownie: Gucin, Brześć Kujawski i Dobrzelin, oraz firmy: inż. Konopczyński, inż. Kwiatkowski, fabryka Gostyński i Sp. oraz Hr. Miączyński.

Smary fabryczne.

Nadesłał	Nazwa	Ciężar właściwy	Punkt zapłonienia	Punkt zapalności	Smarność	Mechaniczne zanieczyszczenia	Kwasowość	Kwasy mineralne	Popioły	Punkt topliwości	
1) Młodzieszyn . . .	Oleonafta	0,9023	212°	265	7,3 (50° C)	niema	0,012	niema	niema	—	Wody 0,5%. Żywicy nie znaleziono
2) Poturzyn . . .	"	0,906	202°	232	4,0 (50° C)	niema	0,018	niema	niema	—	
3) Brześć Kujawski . .	"	0,9055	215°	255	7,9 (50° C)	niema	0,005	niema	niema	—	
4) X	"	0,9053	168°	238	5,7	—	0,012	niema	0,004	—	Zanizki punkt zapłonienia
5) Brześć Kujawski . .	"	0,9046	213°	255	8,3/50°C	—	0,012	niema	0,0059	—	
6) W-ny Wroński . .	Lubrowalwina	0,9319	295°	340	10,9/100°C	—	0,048	niema	niema	—	Mydła nie znaleziono.
7) Brześć Kujawski . .	"	0,9332	255°	298	4,9/100°C	—	0,0216	niema	0,077	—	
8) Brześć Kujawski . .	"	0,9308	240°	292	5,3/100°C	—	0,005	niema	0,086	—	
9) X	Olej cylindrowy	0,928	212°	282	—	—	0,012	niema	0,058	—	Zanizki punkt zapłonienia. Zaduża różnica między punktem zapłonienia i zapalności. Smar mieszany niewątpliwie.
10) Brześć Kujawski . .	Lubrowalwina	0,9273	275°	327°	4,5°/100° C	—	0,012	niema	0,063	—	
11) X	Olej cylindrowy kaukazki	0,907	310°	355	—	—	0,013	niema	0,403	—	Olejów bitumicznych 85,6%. Olej cylindrowy był zagęsto zgotowany i zawierał zadużo popiołów. Do smarowania się nie nadawał.
12) W-ny Wroński . .	Olej Cylindrowy	—	322°	360	—	—	—	—	—	—	
13) "	"	—	295°	345	—	—	—	—	—	—	
14) "	"	—	280°	335	—	—	—	—	—	—	
15) "	"	—	288°	337	—	—	—	—	—	—	
16) W-ny Bersohn . . .	Walwolina	0,9319	275°	312	—	—	0,012	niema	0,123	—	
17) W-ny Poliszewski .	"	0,9311	275	325	—	—	0,0087	—	—	—	Olejów bitumicznych 54,4.
18) "	"	0,9313	275	325	—	—	0,0085	—	—	—	Olejów bitumicznych 53,6.
19) Młodzieszyn . . .	Olej cylindrowy Okcentolina „Gloria"	0,9029	328	powyżej 360	—	0,073	—	—	0,238	—	NH_3 nie znaleziono. Mydła 0,13%. N — nie znaleziono. Olejów bitumicznych 86,5%. Konstatowano osady białych kryształów na rurkach smarownicy o zapachu amoniaku $[(NH_4)_2CO_3]$. Analizowany smar osadów tych powodować nie mógł.
20) Ostrowite	Walwolina	0,924	282	336	—	—	0,028	niema	0,025	—	Olejów bitumicznych 15,92.
21) "	"	0,924	276	322	—	—	0,015	niema	0,035	—	Olejów bitumicznych 48,3.
22) X	"	0,9255	214°	284°	—	—	0,009	—	0,118	—	Olejów bitumicznych 63,8. Smar mieszany. Zanizki punkt zapłonienia.
23) "	"	0,925	249	310	—	—	0,032	niema	0,182	—	Olejów bitumicznych 22,44.
24) Brześć Kujawski . .	"	0,9118	203	242	—	—	0,634	niema	0,0202	—	Za nizki punkt zapłonienia.
25) "	Waselina	0,8977	212	247	—	—	0,007	niema	0,025	27° C.	
26) X	"	—	185	214	—	—	0,005	niema	0,357	75° C.	Wody 2,4%. Mydła 1,08%. Podczas ogrzewania burzy się. Po odwodnieniu tworzy masę stałą.
27) "	"	—	—	—	—	—	0,634	niema	—	—	
28) W-ny Bersohn . .	Smar Tovote'a	—	—	—	—	mydła 10,3%	—	niema	5,38	—	Wody 7,9.
29) X	Oliwa Westona	0,9134	203°	247	3,2/50°C	—	0,024	niema	0,001	—	Liczba mydlenia 131,2; liczba jodowa 83,0. Olejów niezmydlających się 25,3%. Jakościowo znaleziono olej rzepakowy. Olej Westona składa się z 25% oleju mineralnego i 75% oleju rzepakowego.
30) Brześć Kujawski . .	Olej rycynowy	0,9603	305	323	2,5/100°C	—	0,178	niema	0,011	—	Liczba jodowa 83,2. Liczba zmydlenia 177,2.
31) W-ny Bersohn . .	Łój Wulfa	0,9358	—	—	—	—	0,104	—	0,018	43°	Liczba zmydlenia 190. Liczba jodowa 31,4. Olejów niezmydlających się 0,25. Łój czysty.
32) "	Łój Mayznera	0,9226	—	—	—	—	1,97%	niema	0,037	37	Liczba zmydlenia 190,1. Liczba jodowa 45,5. Olejów niezmydlających się 0,28. Łój czysty.

Pracownicy Laboratoryum.

Stały personel składał się z kierownika Laboratoryum d-ra Leona Nowakowskiego i asystenta J. Muszyńskiego. Oprócz nich pracował szereg chemików i praktykantów, którzy bądź współdziałali przy wykonywaniu robót technicznych, dokonywanych w Laboratoryum, bądź też wykonywali analizy cukrownicze lub chemiczno-techniczne, wreszcie obznajmiali się z metodami analiz cukrowniczych i chemiczno-technicznych.

Z liczby pracowników wymienić należy pp.:

1) St. Kozłowski, wychowaniec szkoły cukrowniczej w Glons, pracował w ciągu 8 miesięcy. Wykonywał bieżące analizy dla klientów oraz współdziałał przy wykonywaniu pracy na temat: Siła inwersyjna hydrosiarczynu sodu.

2) T. Turkowski, b. student politechniki Warszawskiej. Pracował 5 miesięcy. Zaznajamiał się z metodami analiz chemiczno-technicznych i wykonywał następnie analizy dla klientów.

3) M. Rosenman, inż. chemik, zaznajamiał się z analizami cukrowniczemi, pracował 3 miesiące.

Następujący pp. zaznajamiali się z metodami analiz cukrowniczych:

Inż. chemik Moraczewski ($1\frac{1}{2}$ miesiąca), S. Wilczyński i N. Wałowik, absolwenci szkoły technicznej Wawelberga i Rotwanda (1 mies.), Jan Kulesza, Porayski, Drozdowicz, praktykanci (1 mies.), inż. chemik Czaplicki, Przanowski (1 mies.) i panna Regina Bierenzweig (1 miesiąc).

W roku sprawozdawczym Laboratoryum przyjęło żywy udział w zorganizowanych poraz pierwszy Kursach Cukrowniczych. W ciągu $2\frac{1}{2}$ miesięcznego ich trwania p. J. Muszyński wykładał: Metody analizy cukrowniczej; praktyczne zajęcia prowadzono w Laboratoryum dwa razy tygodniowo po 4 godziny każdorazowo. W tym celu uporządkowano dolne pomieszczenia Laboratoryum. 30 słuchaczy kursów zostały rozbite na dwie grupy.

Pierwsza grupa w liczbie 10 bardziej zaawansowanych obznajmiali się pod kierownictwem D-ra L. Nowakowskiego z metodami analiz wody, smarów, węgla, nawozów sztucznych, oraz bardziej skomplikowanemi analizami cukrowniczemi.

Druga grupa w liczbie 20 pod kierownictwem p. J. Muszyńskiego zaznajamiała się z analizami cukrowniczemi.